This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

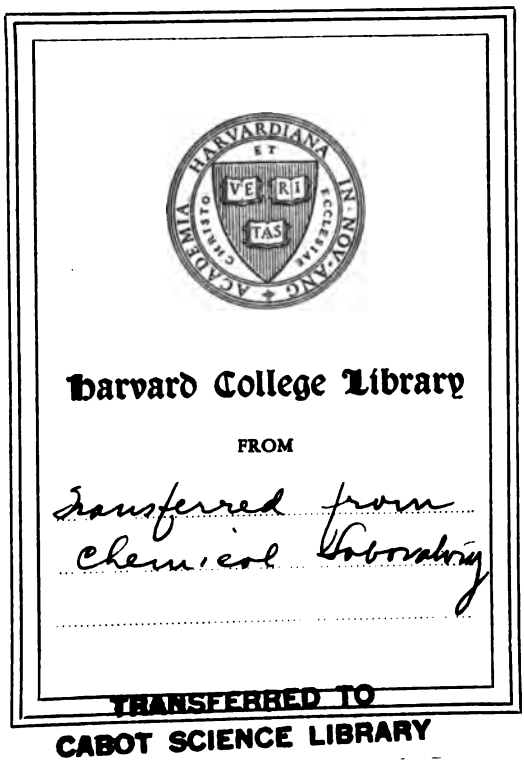
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Sci 1285.52



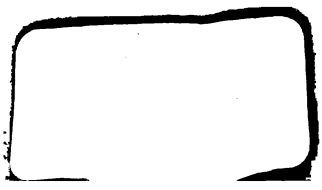
Harvard College Library

FROM

Transferred from Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY



Sci 285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

Sci 285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

Sci 1285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

75. JAHRGANG (5. FOLGE. 8. JAHRGANG) 1904. I.
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. BURIAN IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. ETZOLD IN LEIPZIG. — PROF. J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. HENLE IN KREFELD. — DR. HÖNIGSBERGER IN BERLIN. — DR. M. KRÜGER IN CHARLOTTENBURG. — HOFRAT DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. MEUSSER IN CHARLOTTENBURG. — DR. MITTASCH IN LUDWIGSHAFEN A/RH. — DR. NEUBERG IN BERLIN. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. W. A. ROTH IN BERLIN. — DR. ROTH IN BRESLAU. — REG.-RAT DR. U. SACHSE IN BERLIN. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. H. VOLLAND IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1904. I.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1904.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr.	1— 1	Nr.	14— 977
„	2— 71	„	15—1049
„	3—137	„	16—1119
„	4—237	„	17—1189
„	5—337	„	18—1237
„	6—417	„	19—1313
„	7—491	„	20—1385
„	8—561	„	21—1433
„	9—623	„	22—1469
„	10—703	„	23—1509
„	11—775	„	24—1541
„	12—851	„	25—1589
„	13—911	„	26—1629

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Spiritus-Bunsenbrenner (Zehnpfund) 61*. — Elektrolytischer App. (Elmore) 229*. — Ein neues Widerstandsgefäfs (Cantor) 237. — Laboratoriums-Vakuumpumpe (Christ & Co.) 237. 1190. — Neuer Schüttelschiefsofen (Thoms) 237. — Schutztrichter zum Liebigschen Kühler (Wiedmann) 237. — Anschlufs von Rezipienten aus Quarzglas an die Quecksilberluftpumpe (Elster u. Geitel) 417. — Azotometer zur quantitativen Best. der Harnsäure und des Harnstoffes im Harne (Jolles) 417. — Chemische Wagen (Lumsden) 417. — Spektralflammenbrenner u. eine Gassammelwanne für Vorlesungszwecke (Rupp) 417 — Kochkolben mit kurzem, weitem, konischem Hals und aufgeschliffenem Kühlrohr (Bertram) 418. — Hilfsmittel für analytische Laboratorien (Wislicenus) 418. — Vorrichtung zur Vermeidung des Durchschlagens der Flamme bei Bunsenbrennern (Van den Driessche) 558*; (Grofs) 1377*. — Vakuumerzeugung ohne starkwirkende Pumpen oder fl. Luft (Krafft) 561. — Anwendungen des Chronostiliskops von Varenne (Varenne und Godefroy) 561. — Wasserstrahlgebläse (Herzberg) 562. — Laboratoriumsapparate (Hormuth) 562; (Hesse) 775. — Bunsenbrenner (Hardt) 617*. — Gasentwickler zur kontinuierlichen Darst. gröfserer Mengen Gas (Stevenson u. Mc Kim Marriotte) 703. — *Modifikation* des neuen Beckmannschen *Siedeapp.* für Heizung mit strömendem *Dampf* (Walther) 703. — Quecksilber*bogenlampe* aus Quarzglas (Bodenstein) 775. — Neue Exsikkatorform (Haas) 775. — Rückschlagventil für Pumpen (Kofoid) 775. — Das Vakuum in chemischen Laboratorien (Taverne) 775. — Hochgradige Thermometer aus Quarzglas (Siebert) 776. — Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lagg. (Pellizza) 851. — Kjeldahl-App. (Siegfried) 851. — Schüttel- und Rührapparat (Brühl) 1049. — Vorrichtung zum Anschlufs von Wasserluftpumpen an die Wasserleitung (Schimmel) 1049. — App. zur Elektrolyse von Wasser (Beeson) 1190. — Saug- u. Filtrierapparat (Glatzel) 1190. — Regulierungsvorrichtung für Wasserstrahlluftpumpen (Meunier) 1190. — Neue Pipettenformen (Mukerjee) 1190. — Schnellfiltriertrichteraufsatz für Gärkolben (Politzer) 1190. — Elektrischer Thermostat (Darwin) 1313. — Widerstandsthermometer bei der Temperatur des sd. H (Dewar) 1313. — Ozonapp. (Elworthy) 1313. — App. zur Darst. von H-Gas auf elektrolytischem Wege mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases (Mereshkowsky) 1313. — Anwendung von Acetylengas zum Heizen der Keimkästen mit Hilfe eines selbsttätigen Temperaturreglers (Joffrin) 1469. — Erzeugung hoher Vakua für chemische u. physikalische Zwecke (Erdmann) 1470. — Gebläsebrenner. Brenneraufsatz (Hormuth) 1470. — Quecksilberbogenlampe mit automatischer Zündung (Paweck) 1470. — Hg-Luftpumpe (Boekhout) 1541.

Analytische Apparate: siehe S. XLV.

Technische Apparate: siehe S. LII.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Versuch einer chem. Auffassung des Weltäthers (Mendelejeff) 137. — Physikalisch-chemische Messungen (Arndt) 420. — Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie (Traube) 852. — Flüssiger Zustand (Beveridge) 1314. — Physikalische Chemie und Physik im Jahre 1908 (Rudolphi und Nordmeyer) 1629.

Elemente und Periodensystem. Periodisches Gesetz der Elemente (Ramsay) 71. 977. — Valenzhypothesen und der Verlauf chem. Vorgänge (Michael) 419. — Beziehung zwischen negativer Elektrizität und Atomvalenz (Martin) 420. — Klassifizierung in der Chemie (Le Chatelier) 776. — Struktur des Atoms (Thomson) 911. — Ursprung und Wesen der chemischen Elemente (Hentschel) 1050. — Verteilung der chem. Elemente auf der Erde (de Launay) 1050. — Klassifikation der Elemente (Moissan) 1119. — Wertigkeit der Elemente (Pfannstiel) 1120; (Amberg) 1509. — Nomenklatur-Studie (Schneider) 1120. 1385. — Elemente und Verbb. (Ostwald) 1542. — Gesetze der B. der chemischen Elemente (Tschitscherin) 1542.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Chemisches Gleichgewicht (Bodländer) 138; (Pissarjewsky) 1314. — Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte (Kaufler) 337. — Aciditätsbest. nach der polarimetrischen Methode (Walker) 337. — Wechselseitige Umsetzung von Halogensalzen im geschmolzenen Zustande (N. u. W. Beketoff) 562. — Über Reifkurven (Meyerhoffer) 623. — Dichten geschmolzener Salze und chem. Gleichgewicht ihrer Mischungen (Brunner) 704. — Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge (Luther und Schilow) 852. — Theorie katalytischer Rkk. (Euler) 977. — Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxydul-oxyd, Wasserstoff und Wasserdampf (Preuner) 1120. — Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$ (v. Zawidzki) 1237. — Verschiebung des Gleichgewichts durch Variierung des Druckes (Jouniaux) 1385. — Rk., deren Geschwindigkeit durch Steigen der Temperatur gemindert wird (Benson) 1386. — Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle (Nernst) 1386. — Komplexbildung (Euler) 1509. — Theorie der Verseifung (Goldschmidt) 1543. — Metallsubstitution (Vandevelde und Wasteels) 1629.

Phasenregel. Wechselseitige Löslichkeit der Fll. (Kuenen) 138. — Kristallisation in binären Systemen (Bancroft) 338. — „Regnaultsches Gesetz“ von Duhem (v. Zawidzki) 338. — Zahl der unabhängigen Bestandteile eines Systems (Volterra) 420. — Molekulare Gefrierpunktserniedrigung in kons. Lsgg. gewisser Elektrolyte (Jones und Getman) 421. — Gesetz der korrespondierenden Zustände u. Zustandsgleichung (Happel) 705. — Volumänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische (Hollmann) 705; (Scharbe) 1238. — Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen (Nernst) 853; (Brunner) 911; (Haber) 912. — Gesetz der geraden Mittellinie. Beziehung zwischen Verdampfungswärme und kritischen Größen (Bakker) 913; (Batschinski) 1237. — Ausnahmen von der Phasenregel (Byk) 913; (Wegscheider) 913. 1237. — Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile (Van Laar) 913. — Dampfdrucke im System Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol (Schreinemakers) 1050. — Phasenregel (Raveau) 1051; (Ponsot) 1121. — Anwendung der Phasenregel auf das Studium der Fällung der Kolloide (Henri und Mayer) 1121. — Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit (Van't Hoff) 1314. — Thermometrische Analyse fester Phasen (Shepherd) 1386.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Neue Methode zur Best. des Erstarrungspunktes geschmolzener Elektrolyte (Liebknecht u. Nilsen) 7. — Gefrier- u. Siedeverss. zu Molekulargewichtsbestst. (Beckmann) 425. — Kryoskopie der Halogenverbb. der Elemente in Phosphoroxychloridlsg. (Oddo u. Tealdi) 918. — Gefriertemperaturen von Lsgg. als konstant verbleibende Temperaturen (Prytz) 1240. — Beziehung zwischen den Eigenschaften verschiedener Körper als kryoskopische Lösungsmittel u. ihren Kristallisationskonstanten (Bruni u. Padoa) 1257. — Beziehung zwischen den FF. der Mineralien u. deren Kristallisationsfolge in Silikatschmelzlsgg. u. Eruptivmagmen (Vogt) 1632. — Kongruente und inkongruente Schmelzen bei Doppelsalzen (Meyerhoffer) 1633.

Ebullioskopie; Siedepunkt. Destil-

lation (Charabot und Rocherolles) 918. 1547. — Theorie der Dest. von Gemischen (Kuenen) 1485. — Siedepunkte homologer Verbb. (Ramage) 1514.

Atomgewicht; Molekulargewicht; Spezifisches Gewicht. Fünfte Mitteilung der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte (Landolt u. Ostwald) 1; Bemerkungen hierzu (Winkler) 422. — Beziehungen zwischen Spektren u. Atomgewichten (Runge) 188. — Beziehungen zwischen den Atomgewichten (Hughes) 241. — Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses (Clarke, Moissan, Seubert, Thorpe) 337. — Zahlenmäfsige Beziehung der Atomgewichte (Partheil) 422. — Mikroskopische Methode zur Best. von Molekulargewichten (Barger) 623. 1051. 1629. — Das Gesetzmäfsige in den Spektren der Elemente (Runge) 705. — Verminderung der Dichte gewisser Körper infolge starken Druckes (Spring) 776. 1121. — Molekulargröfse der Verbb. im flüssigen Zustand (Vaubel) 914. — Kritische Dichte (Teichner) 977. — Best. des spez. Gewichtes sehr verd. Lagg. (Mie) 1315. — Zers. einiger sauren Sulfate infolge einer mechanischen Deformation (Spring) 1630.

Atomvolumen; Molekularvolumen. Raum der Atome u. Moleküle (Traube) 1386. — Berechnung des Durchmessers der Moleküle aus kapillarelektrischen Vers. (Bernstein) 1631.

Löslichkeit; wässerige Lösungen; Hydratbildung. Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Dampftension der Essigsäure (Bogdan) 71. — Kritische Temperaturen der Lagg. (Centnerszwer) 241. — Molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur (Van't Hoff) 422. — Druck u. Zusammensetzung der Dämpfe von Lagg. in wss. Äthylalkohol (Kablukow, Solomonow u. Galim) 423. — Einschliefsung und Okklusion von Lösungsmitteln durch Kristalle (Richards) 423. — Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen (Böttger) 777. — Kapillaritätskonstanten und spez. Gewichte von Salzen beim F. und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbest. (Motylewski) 853. — Löslichkeit u. Korngröfse (Hulett) 914; (Kohlrausch) 1238. — Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten von Lagg. und „Suspensionen" (Ramsden) 978. — Konzentrationsangabe von Lagg. (Hamburger) 1051. — Spezifische Wärme wss. Lagg. (Kalikinsky) 1121. — Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit einiger Substanzen in Schwefel (Centnerszwer u. Teletoff) 1190. — Beziehung zwischen Lösungsdruck und Ionisationswärme der Metalle (Korn u. Stranfs) 1288. — Löslichkeitserniedrigung (Euler) 1315. — Einw. von Kalium- und Natriumamalgam auf verschiedene wss. Lagg. (Fernekes) 1386. — Einw. von Na_2Hg auf Kalisalzlagg. u. von K_2Hg auf Natriumsalzlagg. (Mc Phail Smith) 1510. — Natur konz. Lagg. von Elektrolyten. Hydrate in Lag. (Jones u. Getman) 1543.

Oberflächentension. Oberflächenspannung und molekulare Zus. homologer aktiver Körper (Homfrey u. Guye) 780. — Zähigkeit u. Festigkeit in der Oberfläche von Flüssigkeiten (Schütt) 1121.

Osmotischer Druck. Osmose (Guillemin) 424. 1238; (Ponsot) 779. — Soretphänomen (Bancroft) 1316.

Viskosität und innere Reibung. Viskosität von Flüssigkeitsgemischen (Dunstan u. Jemmett) 72. — Innere Reibung von Lagg. (Wagner) 624. — Diffusion und Viskosität (Thovert) 914. — Viskosität pechartiger Stoffe (Trouton u. Andrews) 1238. — Messung der inneren Reibung von festen Körpern (Weinberg) 1631.

Feste Lösungen. Dampfdruck fester Lagg. (Speranski) 424.

Kolloide. Kolloidale Lagg. (Quincke) 1. — Diffusion u. Übersättigung in Gelatine (Morse und Pierce) 2. — Seifenlösungen (Smits) 2. — Kapillaritätstheorie und kolloidale Lagg. (Donnan) 491. — Chem. Natur kolloidaler Lagg. (Duclaux) 491. — Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen u. Schrumpfen (Quincke) 779. — Niederreifsung durch Koagulierung (Duclaux) 978. — Lag. u. Quellung von Kolloiden (Spiro) 1122. — Gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe (Bilts) 1123. — Koagulation kolloidaler Lagg. (Duclaux) 1238. — Bibliographie der Kolloide (Müller) 1238. — Ausflockungserscheinungen (Neisser u. Friedemann) 1387. — Fällungsvers. mit kolloidalen Metallsulfidlagg. (Müller u. Artmann) 1389. — Organische Kolloide aus städtischen Abwässern u. deren Zustandsaffinität (Bilts u. Kröhnke) 1544. — Innere Reibung der kolloidalen Lagg. (Levites) 1545. — siehe auch: kolloidales Silber, Gold, Platin, Phosphor etc., sowie Elektrochemie.

Gase.

Best. von Gasdichten bei hohen Temperaturen (Emich) 4. — Entladung in Gasgemischen (Przibram) 73. — Vereinigung von Kohlenstoffmonoxyd mit Sauerstoff und das Trocknen der Gase durch Kühlung (Girvan) 140. — Einfluss elektr. Spitzenentladung auf die Verb. u. Zers.

von Gasen (de Hemptinne) 341. — Genauere Zustandsgleichung der Gase (Goebel) 1058. — Best. der Gasdichten (Lidoff) 1124. — Vorzug des Wasserstoffs als Bezugseinheit bei Dichtebestst. der Gase (Lidoff) 1125. — Prinzipien der Gasscheidung durch Centrifugalkraft (Bredig u. Haber) 1239. — Verdichtung der Gase an der Wand der Gefäfse (Melander) 1433. — Akustische Best. der Dichte von Gasen u. Dämpfen (Wachsmuth) 1433. — Löslichkeit von Gasen in Fll. (Cassuto) 1511. — Verschiedenheit zwischen den Anoden- und Kathodenspektren gewisser Gase (Liveing) 1511.

Diffusion. Löslichkeit und Diffusion in Lsg. von dissociierten Gasen (Richardson) 916.

Gashydrate. Kernzahl, hervorgebracht durch Schütteln verschiedener Fll. und andere Resultate (Barus) 492.

Elektrochemie.

Haften elektrolytischer Metallndd. (Burgess und Hambuechen) 2. — Chemisches Potential u. elektromotorische Kraft (Bancroft) 3. — Galvanische Ketten, die auf der Wechselwirkung von Salzlsgg. und metall. Elektroden beruhen (Berthelot) 188. — Theorie der galvanischen Polarisation (Grassi) 242. — Elektromotorische Kräfte, die aus der Berührung u. Wechselwirkung von Fll. resultieren (Berthelot) 243. — Selenzelle (Pfund) 338; (Berndt) 915. — Elektrolyse mit Wechselstrom (Le Blanc und Schick) 624. — Anwendung des Wechselstroms bei der Elektrolyse (Brochet und Petit) 838. 1239. — Einfluss komplexer Ionen bei der Elektrolyse mit Wechselstrom (Brochet u. Petit) 904. — Bezugselektroden (Sauer) 915. — Amphotere Elektrolyte (Walker) 978. — Elektrische Reduktion (Haber und Russ) 1051. — Kapillarelektrische Bewegungen (Billitzer) 1124. — Rolle der elektrischen Leitfähigkeit auf dem Gebiet der Elektrostatik (Nicolajew) 1239. — Dielektrizitätskapazität der Atome (Sutherland) 1239. — Knallgasbildung mit Wechselstrom (Van Name u. Gräfenberg) 1388. — Westonelement (Barnes und Lucas) 1511.

Elektrolytische Dissociation. Dissociation gel. Körper (Vandenberghe) 78. — Isohydrin als Hilfsmittel zur Best. der Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte (Kümmell) 139. — Einfluss von Nichtelektrolyten und Elektrolyten auf den Dissociationsgrad (Wilderman) 389 — Thermochemie der Theorie der elektrolytischen Dissociation (Richards) 491. — Elektrische Überführung von gel. Salzen (Ponsot) 563. — Verteilung einer nicht dissociierenden Substanz zwischen zwei Lösungmitteln (Jäger) 1317. — Scheinbare Energieverminderung einer schwachen S. in Ggw. eines neutralen Salzes dieser S. (Chesneau) 1511.

Leitfähigkeit. Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten (Barmwater) 3. — Kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf Komplexbildung schliefsen? (Hofmann) 3. — Elektrisches Leitvermögen von Gasen u. die Kontinuität derselben für alle Aggregatzustände (Uhrig) 3. — Leitfähigkeit gel. Substanzen in gewissen verflüssigten Gasen (Steele und Mac Intosh) 72. — Molekularformeln einiger geschmolzenen Salze (Bottomley) 139. 424. — Befördern die Ionen das Lösungsmittel im Verlauf der Elektrolyse? (Lobry de Bruyn) 243. — Die einem Vakuum durch erhitzte Leiter erteilte Leitfähigkeit (Richardson) 340. — Elektrische Leitfähigkeit wss. Lsgg. bei hohen Temperaturen (Noyes u. Coolidge) 626. 979. Leitfähigkeit u. Dielektrizitätskonstanten einiger Substanzen vor u. in dem kritischen Zustand (Eversheim) 916. — Wasserreinigung durch kontinuierliche fraktionierte Dest. (Bousfield) 1052. — Leitfähigkeit, Dissociation u. Eigenschaften der Elektrolyte in nichtwss. Lsgg. (Dutoit) 1389. — Wirkung eines associierenden Lösungsmittels (Jones und Murray) 1389. — Elektrische Leitfähigkeit und Fluidität von Lsgg. (Hosking) 1545.

Ionentheorie. Studium der Ionenlehre (Schuyten) 139. — Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen in Luft (Mac Clung) 140. — Ionisierung durch Phosphor (Bloch) 243. — Ionisierung durch den Stofs negativer Ionen von glühender Kohle (Stark) 424. — Einfluss der Temperatur auf die durch Röntgenstrahlen bewirkte Ionisierung von Gasen (Mac Clung) 628. — Verhalten u. Wirkungsweise der Ionen (Dupré) 979. — Theorie verd. Lsgg. ohne Benutzung des osmotischen Druckes (Richarz) 1389. — Relative Stärke der Ionisation in Luft u. H durch Röntgenstrahlen (Mc Clung) 1511. — Neue Auffassung des chemischen Atoms. Mechanismus des Ions (De Heen) 1631.

Elektronen. Positive Elektronen u. die Existenz hoher Atomgewichte (Wien) 1053.

Magnetische Erscheinungen. Magnetismus (Porter) 779.

Elektrische Osmose. Elektr. Osmose

in fl. Ammoniak (Ascoli) 340; in Methylalkohol (Boudouin) 1317.

Pyro-, thermo- u. photoelektrische Erscheinungen. Best. der kritischen Punkte von Eisen u. Stahl (Boudouard) 340. — Einfluſs der Deformation eines Körpers auf seine Fähigkeit, sich beim Reiben zu elektrisieren (Hesehus) 638. — Allotrope Umwandlung der Nickelstahle (Boudouard) 779. — Einfluſs des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden (Wulf) 1681.

Dielektrizitätskonstanten von Lagg. und Lösungsmitteln (Eggers) 1390. — DE. einiger anorgan. Lösungsmittel (Schlundt) 1390.

Photochemie.

Photometrische Messungen an Gasspektren (Berndt) 5. — Galvanotechnik und Photographie (Rieder) 5. — Chemische Wirkung der Röntgenstrahlen (Luther und Uschkoff) 244. — Widerstandsänderung von wss. Salzlagg. durch Bestrahlung (Regner) 244. — Von gewissen Uransalzen freiwillig ausgesandtes Licht (Becquerel) 568. — Polarisation der Röntgenstrahlung (v. Lieben) 568. — Lichtbogen in Metalldämpfen (Weintraub) 628. — Neue Strahlen oder eine neue Emanation (Chabot) 705. — Einige auf die photographische Platte wirkende Körper (van Aubel) 1512. — Wissenschaftl. Photographie (Schaum) 1632. — siehe auch: Photographie S. LVIII.

Absorption des Lichtes. Absorptionsmessungen an wss. Farbstofflagg. (Grünbaum) 7. — Absorption von Quarz, Kalkspat, Steinsalz, Flufsspat, Glycerin u. a. im äufsersten Ultraviolett (Pflüger) 1318.

N-Strahlen. Aussendung von n-Strahlen durch den menschlichen Organismus (Charpentier) 248. 341. — Aussendung der n-Strahlen durch Stahl, Glas etc. (Blondlot) 248. 492. — Aussendung der n-Strahlen durch die Pflanzen (Meyer) 492. 628. — Versuche über n-Strahlen (Zahn) 244. — Verschiedene Eigenschaften physiologischer Strahlung (Charpentier) 424. 568. 628. — Erzeugung von n-Strahlen durch akustische Schwingungen (Macé de Lépinay) 492. — Aussendung der Blondlotschen Strahlen im Verlauf der Einw. löslicher Fermente (Lambert) 568. — Fortleitung der n-Strahlen durch Drähte (Bichat) 780. — Fortleitung der n-Strahlen (Charpentier) 854. — Klärung der neuesten Verss. von R. Blondlot über die n-Strahlen (Lummer) 917. — Durchlässigkeit gewisser Körper für n-Strahlen (Bichat) 979. — Neue Art von n-Strahlen (Blondlot) 979. — Wirkung der n-Strahlen auf schwach leuchtende Flächen (Blondlot) 979. — Besondere Fälle der Aussendung von n-Strahlen (Bichat) 980. — Natürliche Drehung gewisser Körper für die n-Strahlen (Bagard) 1125. — n-Strahlen und Wärmestrahlen (Blondlot) 1125. — Objektive Einw. der n-Strahlen auf leuchtendes Calciumsulfid (Macé de Lépinay) 1239. — Anwendung der Blondlotschen Strahlen in der Chemie (Colson) 1317. — Durchdringungsfähigkeit der n-Strahlen und ihre Aufsaugung (Meyer) 1317. — Ursprung der bei chemischen Rkk. erzeugten Blondlotschen Strahlen (Colson) 1545.

Radioaktivität. Radiumstrahlung und Kontaktelektrizität (Lord Blythswood und Allen) 141. — Radioaktive Substans, deren Emanation in der Bodenluft und der Atmosphäre enthalten ist (Elster und Geitel) 341. — Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons (Richarz und Schenck) 342. 1058. — Theorie der radioaktiven Erscheinungen (Schenck) 498. — Radioaktivität (Curie) 564. 1190. 1546. — Radioaktivität der Atmosphäre (Allan) 629. — Radioaktivität und Entstehung von Helium aus Radium (Ramsay und Soddy) 1054. — Radioaktivität in Beziehung zur Gegenwart von Helium (Nasini) 1190. — Radioaktivität gewisser Mineralien und Mineralwässer (Strutt) 1191. — Radioaktivität u. Materie (Winkler) 1512. — Emanation des Aktiniums (Débierne) 855. — Absorption der Emanation des Freiburger Leitungswassers u. der Radiumemanation durch verschiedene Fll. (Rausch von Traubenberg) 917. — Spezifische Potentialisierung und Konzentrierung der Energie (Solvay) 917. — Radioaktive Emanation der Wasser- u. Ölquellen (Himstedt) 980. — Abklingen der durch Radium auf festen Körpern hervorgerufenen induzierten Radioaktivität (Curie u. Danne) 1125. — Spektrum der Emanation (Indrikson) 1318. — Messung der photographischen Aktivität gewisser Mineralien (Bardet) 1433. — Prüfung mehrerer Mineralien auf ihre Radioaktivität (Pisani) 1433. — Anwesenheit radioaktiver Materie in gewöhnlichen Substanzen (Thomson) 1512. — Emanationskörper (Emanium) (Giesel) 1546. — Unters. verschiedener Mineralien auf Radioaktivität mittels des photographischen Verfahrens (Kolbeck und Uhlich) 1632. — siehe auch: Radium, Thorium, Wasserstoffsuperoxyd etc.

Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Phosphoreszenz einiger Substanzen unter Einw. von Radiumstrahlen (Becquerel) 6. — Flimmern des phosphoreszierenden Zinksulfids bei Ggw. von Radium (Tommasina) 6. — Einwirkung eines magnetischen Feldes auf die Lumineszenz (Gutton) 629. — Wirkung magnetischer Felder auf phosphoreszierende Substanzen (Gutton) 980. — Erscheinungen der Phosphoreszenz (Dahms) 1054. — Wirkung gewisser chemischer und osmotischer Erscheinungen auf die Phosphoreszenz (Lambert) 1055. — Einw. des Magnetismus auf die Phosphoreszenz (de Hemptinne) 1126. — Fluoreszenz und chemische Konstitution (Meyer) 1239. — Elektive Einw. verschiedener Körperteile auf gewisse phosphoreszierende Schirme (Charpentier) 1518. — Spezifische Verstärkung der Phosphoreszenz durch Organextrakte bei physiologischer Unters. (Charpentier) 1518. — Einw. Hertzscher Wellen auf wenig intensive Lichtquellen (Gutton) 1518.

Refraktion und Reflexion. Beziehungen zwischen den optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle (Hagen und Rubens) 630. — Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration (Heimbrodt) 1318.

Rotation; Polarisation. Magnetische Rotationsdispersion von Lagg. von Substanzen mit anormaler Dispersion (Bates) 6. — Polarisation der Elektroden (Rothé) 630. 980. — Polarisation der Quecksilberelektroden (Rothé) 1239.

Spektrum. Elektrodisches Leuchten und eine neue spektroskopische Methode (von Bolton) 7. — Beziehung zwischen Doppelbindung und Absorption im ultravioletten Spektrum (Magini) 141. — Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektra der Rosanilinfarbstoffe (Formánek) 245. — Linien- und Bandenspektren (Deslandres) 245. — Wellenlängen der Strahlen des Sonnenspektrums (Perot und Fabry) 842. — Verteilung der Strahlen in den Bandenspektren (Deslandres) 781. — Verbindungsspektren (Wiedemann) 1434. — Vergleichbarkeit der spektrophotometrischen Bestst. (Vaillant) 1546.

Thermochemie.

Temperatur der Flammen (Féry) 141. — Anwendung der Nickelstahle (Guillaume) 245. — Theorie der Nickelstahle (Guillaume) 564. — Chemische Rkk. bei extrem hohen Temperaturen (Zenghelis) 425. — Best. der inneren Wärmeleitungskoeffizienten einiger schlechter Wärmeleiter (Georgiewsky) 630. — Spezifische Wärme in flüssigem Zustande bei niedrigen Temperaturen (Van Laar) 1319.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chem. Best. von Flammentemperaturen (Haber und Richardt) 342. — Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht (Richardt) 344. — Ionisation in Flammen (Tufts) 564; (Stark) 565. — Zündung des Lichtbogens an Metalloxyden (Stark) 565. — Beziehung zwischen Leuchten und elektrischer Leitfähigkeit in Flammen (Tufts) 981. — Einfluß glühender Körper in Flammen auf die Ionisierung (Tufts) 982. — Elektrische Strömung in Flammen zwischen nahen Elektroden (Tufts u. Stark) 1514.

Spezifische Wärme. Spezifische Wärme einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen (Streintz) 1434.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Berechnung der Verbrennungswärmen (Lemoult) 142. 982. 1240. 1319. — Kritische Verdampfungswärme (Teichner) 1055. — Best. der Verbrennungswärmen nach Berthelot (Suboff) 1632.

Katalyse.

Negative Katalyse im homogenen System (Titoff) 142. — Übertragung von Mustern aller Art durch chem. Einw. des Originals auf die Übertragungsfläche (Gros) 230*. — Katalyse und Theorie der Oxydationsprozesse (Skrabal) 245.

Anorganische Katalysatoren. Beiträge zur chem. Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphtalinoxydation (Bredig und Brown) 494. — Knallgaskatalyse durch Platin (Bodenstein) 781. — Fermentwirkungen (Liebermann) 1547. — Hydrolyse und Synthese von Fetten durch Platinschwarz (Neilson) 1633. — Einfluß von Ionen auf die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinschwarz (Neilson und Brown) 1634. — Einfluß von Ionen auf die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds u. die Hydrolyse von Buttersäureester durch wss. Pankreasextrakt (Neilson und Brown) 1634.

Organische Katalysatoren. Zusammenhang zwischen Labilität u. Aktivität bei den Enzymen (Loew) 1435. — Nomenklatur der Enzyme (Lippmann) 1435. — Geschwindigkeit enzymatischer Rkk. (Herzog) 1547. — Physikalisch-chemische

Unterss. über die Fermente (Henri) 1685. — Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zum Studium verschiedener allgemein biologischer Erscheinungen (Henri und Larguier des Bancels) 1685. — siehe auch: Pflanzenchemie und Tierchemie S. XXXIV u. XXXVI.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von H_2S (Habermann) 344. — Brennbarkeit des Chlorgases im Ätherdampf (Rupe) 782.

III. Anorganische Chemie.

Anorganische Chemie, neueste Fortschritte (Hofmann) 1636.

Metalloide.

Sauerstoff.

Extraktion des Sauerstoffs durch partielle Verfl. der Luft (Claude) 8. — Messung des Druckkoeffizienten von Sauerstoff (Makower u. Noble) 8. — Dampfdrucke fl. Sauerstoffs (Travers u. Fox) 8. 783. — Absorption der ultravioletten Strahlung im Ozon (Meyer) 9. — Ozonisierung durch stille elektrische Entladung (Gray) 9. 783; (Warburg) 9. 782. — Durchgang von Elektrizität durch eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff bei niederen Drucken (Kirkby) 680. — Zusammendrückbarkeit von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd zwischen $^1/_2$ bis 1 Atmosphäre Druck u. die Atomgewichte der betreffenden Elemente (Lord Rayleigh) 982. — Sauerstoffaktivierung und die Hypothese von den Elektronen (Jorissen) 1055. — Reindarst. u. Eigenschaften des fl. Sauerstoffs (Erdmann u. Bedford) 1126. — Zus. und Temperatur der fl. Luft (Erdmann) 1127. — Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation (Harries) 1148. — Kalorimetrische Messungen an flüssigem O u. flüssigem N (Alt) 1241. — Best. der DE. von Eis in fl. Luft mit schnellen Schwingungen (Behn u. Kiebitz) 1320. — Dichte von festem O, N, H etc. (Dewar) 1320. — Löslichkeit des N in flüssigem O (Stock) 1320. — Natur der fl. Luft (Goldhammer) 1322. — Atomgewichte des O und des H (Guye u. Mallet) 1471. — Verdampfungswärme von O u. SO_2 (Estreicher) 1589. — FF. von O und N (Estreicher) 1589. — Löslichkeit des atmosphärischen O im Meerwasser und in W. von verschiedenem Salzgehalt (Clowes und Biggs) *1636.*

Wasserstoffsuperoxyd.

Ionen des Wasserstoffsuperoxyds (Carrara u. Bringhenti) 246. — Einfluss von Persulfaten auf die katalytische Zers. von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin (Price u. Denning) 426. — Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsuperoxyds (Nernst) 495. — Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds (Walton jr.) 982. — Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds (Bredig u. Fortner) 988. — Zers. von H_2O_2 unter dem Einfluss von Radiumbromid (Fenton) 1471.

Schwefel.

Zustand des Natriumsulfats in Lsg. (Marie und Marquis) 10. — Dampfdrucke der Schwefelsäurelsgg. (Burt) 74. — Formel der Caroschen Säure (Mugdan) 143. — Schwefelwasserstoffdarst. (Sartorius) 246. — Sieden von Schwefel, Selen und Tellur im Vakuum des Kathodenlichts (Krafft u. Metz) 426. — Dampfdruck konz. Schwefelsäurelsgg. bei hohen Temperaturen (Briggs) 706. — Ultraviolettes Funken- und Bandenspektrum des Schwefels (Eder und Valenta) 706; (Berndt) 1241. — Bromschwefel (Korndörfer) 984. — Veränderung des anhydrischen Natriumsulfits an der Luft (Lumière, A. u. L., u. Seyewetz) 1056. — Elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus (Thatcher) 1321. — Elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und elektrochemische B. von Dithionat (Friessner) 1391. — Einfluss der HJ auf die Oxydation von SO_2 (Berg) 1392.

Selen.

Ultraviolettes Funkenspektrum des Selens (Berndt) 10. — Verhalten des Selens gegen Licht u. Temperatur (Marc) 143. — Elektrolytische Darst. der selensauren

Alkalien (Müller) 345. — Einfl. des Lichts auf die Leitfähigkeit des Selens (Hesehus) 631. — Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Selens von der Intensität der Beleuchtung (Hopius) 631.

Tellur.

Tellursäure (Gutbier und Flury) 495. — Dimorphie der Tellursäure (Gossner) 706.

Halogene.

Darst. wasserfreier Chloride (Matignon u. Bourion) 1056. — Überführung der Oxyde u. Sauerstoffsalze in Chloride (Matignon u. Bourion) 1191. — Zus. von Doppelhalogensalzen (Wells) 1471. — Verhalten von Chloridhydraten beim Erhitzen in HCl (Gooch u. Mc Clenahan) 1636.

Chlor.

Elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat (Burrows) 74. — Wechselwirkung zwischen Chlorsäure und Jodwasserstoffsäure (Mac Crae) 75. — D. des Chlors (Moissan u. Binet du Jassoneix) 345. 565. — Elektrolyse der Chlorsäure und Chlorate (Brochet) 631. — Flüssige Chlorwasserstoffsäure als elektrolytisches Lösungsmittel (Helbig und Fausti) 855. — Photochemisch-aktives Chlor (Burgess u. Chapman) 1057. — Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Einw. der Temperatur auf die Induktionsperiode (Mellor) 1057. — Einw. des Lichtes auf Chlor (Mellor) 1058. — Einw. von Kupfer auf Chlorsäure mit oder ohne Mitwirkung der Elektrolyse (Brochet) 1127. — Temperatureffekt bei der Vereinigung von H und Cl unter dem Einfluſs des Lichts (Bevan) 1471. — Funkenpotential in Cl, Br und Helium (Ritter) 1637.

Brom.

Budde-Effekt mit Bezug auf Brom (Caldwell) 427. — Elektrische Leitfähigkeit keit von Bromlsgg. (Plotnikoff) 565. — Dampftension von fl. Gemischen, z. B. von Brom und Jod (Van Laar) 919. — Methode zur Best. der Zusammendrückbarkeit von Br, J, $CHCl_3$, $CHBr_3$, CCl_4, P, H_2O und Glas (Richards und Stull) 1638.

Jod.

Darst. von reinem Jod (Andrews) 246. — Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat (Schlötter) 495. — Elektrolytische B. der Überjodsäure und ihrer Salze (Müller) 707. — Natur der Lsg. von Jod in wss. KJ (Burgess u. Chapman) 1241. — B. von Jodaten in alkalischen Jodlsgg. (Forster) 1392.

Fluor.

Darst. wasserfreier, kristallinischer Fluoride (Defacqz) 428. — Analogie zwischen Fluor und Sauerstoff (Martin) 565. — Fluochloride, -bromide und -jodide der Erdalkalimetalle (Defacqz) 631. 919. — Darst. und physikalische Beschaffenheit neuer Fluorverbb. (Ruff u. Plato) 855. — Gummischläuche und Fluorammonium (Brand) 984. — D. des Fluors (Moissan) 1192.

Stickstoff.

Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits (Arndt) 10. — Dampfdruck wss. Ammoniaklsg. (Perman) 10. — Polymorphismus der Nitrate (Wallerant) 10. — Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure (Cooke) 75. — Darst. von Nitrit durch elektrolytische Reduktion wss. Nitratlsgg. (Müller und Weber) 145. — Rk. des Hydroxylamins (Simon) 145. — D. konz. Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen (Veley u. Manley) 145. — Elektrolytische Darst. von Nitriten u. Nitraten (Müller) 146. — Peroxylaminsulfonate und Hydroxylamintrisulfonate (Haga) 346. 708. — Konstitution des Stickstoffperoxyds (Divers) 347. 708. — Peroxylaminsulfosäure (Divers) 347. 708. — Einw. von CO_2 auf Natriumnitritlsgg. (Marie u. Marquis) 783. 1058; (Meunier) 856. — Katalyse des Hydrazins (Purgotti und Zanichelli) 985. — Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur und Ausbeute an Stickoxyden aus der Luft bei elektrischen Entladungen (v. Lepel) 986. — Absorption von N-haltigen Gasen durch metallisches Mangan (Lidoff) 1127. — Hydrate der Salpetersäure (Küster) 1241. — Eigenschaften der Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure (Saposchnikoff) 1322. — Abhängigkeit der inneren Reibung des Stickstoffs von der Temperatur (Bestelmeyer) 1323. — Einw. von J auf $AgNO_2$ (Neelmeier) 1323. — Saure Nitrate (Groschuff) 1392. — Konstitution des Schwefelstickstoffs (Ruff u. Geisel) 1589. — DD. von Hydrazinhydrat (Scott) 1591.

Argon.

Dielektrische Kohäsion von Argon und seinen Gemischen (Bouty) 1058. — Neue Darst. des Argons (Moissan u. Rigaut) 11.

Phosphor.

Phosphorsesquisulfid (Clayton) 76. — Lös-

lichkeit von Magnesiumammoniumphosphat in Ammoniumcitrat (Bolis) 146. — Rk. zwischen Phosphor und Sauerstoff (Russell) 146. — Unterss. über den Phosphor (Schenck) 247. — Ursache der Leitfähigkeit von Phosphorluft (Harms) 708. — Darst. von Phosphorsulfiden in der Kälte (Boulouch) 783. — Einw. von Wärme und Licht auf Schwefelkohlenstofflsgg. der Gemische von Schwefel und Phosphorsesquisulfiden (Dervin) 784. — Molekulargewicht der festen Phosphorwasserstoffe (Schenck und Buck) 1127. — Physikalische Konstanten der Phosphorfluoride (Moissan) 1192. — Einw. steriler u. in Gärung befindlicher organischer Stoffe auf die Löslichkeit der H_3PO_4 des $Ca_3(PO_4)_2$ (Stalström) 1323. — Lösliche Kolloidform von Ferri- und anderen Phosphaten (Sell) 1472.

Arsen.

Einw. von W. und Natronlauge auf krist. und amorphes Arsen (Cooke) 146. — Löslichkeit des Arseniks und Molekularzustand seiner Lsg. (Bruner und Tołłoczko) 147. 495. — B. von Arseniaten aus arseniger S. und Metallsuperoxyden (Schairer) 632. — Trisulfoxyarsensäure (McCay und Foster jr.) 857. 1192.

Antimon.

Salze des Antimons mit organischen SS. (Jordis) 428. 1128; (Jordis und Meyer) 990. — Gemische von Antimontrisulfid und Antimon (Pélabon) 708. — Physikalisch-chem. Studien am sog. explosiven Antimon (Cohen u. Ringer) 857. — Antimonwasserstoff und gelbes Antimon (Stock u. Guttmann) 987. — Zers. des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Rk. (Stock u. Guttmann) 988. — Katalytische Zers. des Antimonwasserstoffs (Bodenstein) 1324.

Bor.

Verhalten der Metalloxyde gegen geschmolzenes Borsäureanhydrid (Burgess und Holt jun.) 76. — Borsäure und arsenige Säure (Auerbach) 145. 495.

Silicium.

Koagulation der kolloidalen Kieselsäure (Pappadà) 11. — Konstitution gewisser Silikate (Simmonds) 77. 496. — Einw. von H_2S auf Siliciumtetrabromid bei Ggw. von $AlBr_3$; Entstehung von Siliciumsulfoharnstoff, $SiS(NH_2)_2$, aus dem Siliciumsulfobromid, $SiSBr_2$ (Blix) 248. — Siliciumsulfochlorid, $SiSCl_2$, Siliciumimid, $Si(:NH)_2$, Siliciumstickstoffimid (Silicam), Si_2N_3H, und Siliciumstickstoff, Si_3N_4 (Blix u. Wirbelauer) 248. — Umwandlung des Bergkristalls in den amorphen Zustand (Herschkowitsch) 847. — DD. der Kieselflufssäure (Baur u. Glaessner) 848. — Dest. der Kieselflufssäure (Baur) 848. — Einw. des Kohlenstoffs auf Ätzkalk bei der Schmelztemperatur des Platins (Moissan) 709. — Löslichkeit des Siliciums in Zink und Blei (Moissan u. Siemens) 1059. — Wirkung von SiO_2 auf die Schmelzen der Alkalicarbonate (v. Wittorf) 1242. — Einw. von Si auf H_2O bei ca. 100° (Moissan u. Siemens) 1472. — B. von SiH_4 durch direkte Synthese (Dufour) 1472. — Reduktion von SiO_2 durch H (Dufour) 1592. — Redusierte Silikate (Simmonds) 1592.

Wasserstoff.

Einw. von Ozon auf Wasserstoff (Pickel) 709. — Darst. und Kompression reiner Gase für experim. Zwecke (Hutton und Petavel) 1128. — Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium (Schmidt) 1128. — B. von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders von festem Wasserstoff (Travers) 1192. — Löslichkeitsbeeinflussung von H und Stickoxydul in wss. Lsgg. verschieden dissociierter Stoffe (Knopp) 1638.

Metalle.

Kristallinische Struktur der Metalle (Kalischer) 77. — Einige komplexe Metallverbb. (Bodländer) 848. — Spezifische Wärmen der Metalle u. die Beziehungen zwischen spezifischer Wärme u. Atomgewicht (Tilden) 1325. — Verteilung u. Spektren metallischer Dämpfe in elektrischen Funken (Ramage) 1472.

Kalium.

Dissociation der Alkalicarbonate (Lebeau) 350. 990. — Elektrolyse der Alkalichloride (Guye) 566. — Eigenartige B. des Hydrats $KOH + 2H_2O$ (Ditz) 709. — Flammenspektren der Alkalimetalle (de Watteville) 784. — B. von Perjodiden in organ. Lösungsmitteln (Dawson) 1059. 1472. — Elektrolyse der Alkali- u. Erdalkalichlorate mit einer Kupferanode (Brochet) 1128.

Natrium.

Zers. von Natriumthiosulfat durch Hitze (Jaques) 249. — Abhängigkeit des F. beim Glaubersalz vom Druck (Tammann)

632. — Einfluſs der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Na (Bernini) 1478.

Rubidium.

Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach kristallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle (Sachs) 566. — Doppelverbb. des Rb u. des zweiwertigen Hg (Grossmann) 1325. — Neubest. des Atomgewichtes von Rb (Archibald) 1592.

Lithium.

Zersetzungskurven von LiCl in Alkoholen und elektrolytische Abscheidung von Li (Patten und Mott) 1474.

Calcium.

Löslichkeit des Calciumsulfats in wss. Schwefelsäure (Cameron und Breazeale) 149. — Freiwillige Kristallisation des Gipses (Meunier) 149. — Kolloidale Eigenschaften des Fluorcalciums (Paternò und Mazzucchelli) 428. 496. — Bildungsweise des Calciumcarbids (Moissan) 1059; (Bullier) 1326.

Barium.

Darst. von Bariumnitrit (Witt u. Ludwig) 429. 566. — Darst. von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung (Meyerhoffer) 496. — Erhärtungsvorgang des Bariumsulfats (Rohland) 709. — Erdalkalimanganimanganate (Auger u. Billy) 857. — Zers. der Erdalkalicarbonate durch Ammoniumchlorid in Ggw. von W. (Cantoni u. Goguclia) 1128. — Theorie der reziproken Salzpaare (Meyerhoffer) 1326. — Zers. des Bariumnitrats in der Hitze (Gottlieb) 1393.

Magnesium.

Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in wss. Lagg. gewisser Elektrolyte (Cameron u. Seidell) 150. — Über das Gleichgewicht $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$ (Herz u. Mufs) 497. — Kaliummagnesiumcarbonat (Auerbach) 1129. — Hexahydratisierte Doppelchromate. Mg- und Ni-Verbb. (Biggs) 1593.

Aluminium.

Verbb. des Aluminiumchlorids u. -fluorids (Baud) 350. — Calciumaluminat (Friedel) 430. — Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd (Schmidt) 990. — Einw. des Radiums auf Metalle (Orloff) 1639.

Beryllium.

Berylliumverbb. (Haber und Van Oordt) 858. — Atomwertigkeit u. Atomgewicht des Berylliums (Tanatar) 1192. — Bildungswärme des Berylliumchlorids (Pollo) 1248. 1593.

Cer.

Darst. und Eigenschaften der Erdschwefelsäuren (sauren Sulfate der seltenen Erden) (Brauner und Picek) 10. — Einw. des ultravioletten Lichtes auf die Oxyde der seltenen Erden (Baskerville) 150. — Reindarst. des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrome (Meyer) 150. — Aktivierung des Sauerstoffs. Autoxydation der Cerosalze (Engler) 566. — Die Sulfate des vierwertigen Cers (Meyer und Aufrecht) 567. — Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen (Baur) 991. — Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System (Benedicks) 991. — Metalle der Cergruppe (Muthmann und Weiss) 1393. — Legierungen des Cers und Lanthans (Muthmann und Beck) 1395. — Darst. von Metallen oder Metalloiden etc. Nachtrag (Muthmann) 1396. — Acetylacetonate seltener Erden und die Wertigkeit des Thoriums und der Ceriterden (Biltz) 1593.

Lanthan.

Best. des Atomgewichtes seltener Erden (Wild) 497. — Lanthanalaune (Baskerville und Moss) 712. — Lanthanate (Baskerville und Catlett) 713.

Neodym.

Neodym (Baskerville und Stevenson) 711. — Hydrüre und Nitride von Neodym und Praseodym (Muthmann und Beck) 1395.

Praseodym.

Zerlegbarkeit des Praseodyms (Boehm) 430. — Praseodym (Baskerville und Turrentine) 710. — Darst. von Praseodym- und Neodymalaunen (Baskerville und Holland) 712.

Gadolinium.

Zerlegung von Monazitendfraktionen in die Komponenten und Darst. reinen Gadoliniumoxyds (Marc) 498.

Zirkon.

Zirkoniumtetrajodid (Staehler und Denk) 1129. — Darst. des sog. kristallisierten Zirkoniums im elektrischen Ofen (Wedekind) 1639.

Chrom.

Das veränderliche hydrolytische Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat (Richards und Bonnet) 859. — Einw. von flüssigem NH_3 auf Cr_2Cl_6 (Lang und Carson) 1474. — Chromatodipersaures NH_4 (Hofmann und Hiendlmayer) 1594.

Eisen.

V. von Eisen im Schwefel (v. Hasslinger) 151. — Rosten des Eisens (Moody) 152. — Einfluſs des Druckes auf die Umwandlungstemperatur des Eisens (Tammann) 152. — Verhalten von Salzen in wss. Lsg. gegen Eisenpulver (Raikow und Goworuchin-Georgiew) 153. — Atomgewicht des Eisens (Baxter) 498. — Darst. zweier Natriumferrisulfate (Skrabal) 718. — Eisensalze in Voltameterlösungen (Bell) 1396. — Darst. von venetianischem Rot (Mc. Intosh) 1396.

Zink.

Atmosphärische Korrosion des Zinks (Moody) 153. — Unveränderlichkeit der Wellenlängen im Funken- und Bogenspektrum des Zinks (Eder und Valenta) 569. — Zinksuperoxyde (de Forcrand) 569. — Kristallisation des Zinks durch wiederholtes Erhitzen (Lacroix) 1059. — D. von Zinkchlorid (Baxter und Lamb) 1062. — Einw. trockenen HCl-Gases, gelöst in wasserfreiem Benzol, auf trockenes Zn (Falk und Waters) 1475. — Spektrum des Zn (Hamy) 1475. — Wirkung von Kanalstrahlen auf ZnO (Tafel) 1640.

Thorium.

Induzierte Thoraktivität (von Lerch) 11. — Radioaktives Thor (Zerban) 78.

Mangan.

Aktivierende und paralysierende Einflüsse auf Mangan als metallisches Ferment (Trillat) 78. — Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Silberperoxyd (Kühling) 154. — Aktivierender Einfluſs eiweiſshaltiger Substanz auf die durch Mangan hervorgerufene Oxydation (Trillat) 499. 860. — Manganosalze als Oxydasen in Ggw. eines Kolloides (Trillat) 713. — Einw. künstlicher Oxydasen auf das Tetanusgift (Lumière, A. und L., und Chevrottier) 1130. — Darst. von metallischen Siliciden und ihre Anwendung zum Studium der Mangansilicide (Lebeau) 1243.

Kobalt.

Einige neue Salze des dreiwertigen Kobalts und vierwertigen Urans (Orloff) 1130.

Nickel.

Nickelammoniakhydroxyd (Starck) 12. — Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats (Steele und Johnson) 154. 714. — Nickelsulfathydrate und Methylalkohol (Lobry de Bruyn) 249. — Zustand der Nickelsulfathydrate in methylalkoh. Lsg. (Lobry de Bruyn und Jungius) 250. — Elektrische Leitfähigkeit der Nickelsulfathydrate in methylalkoh. Lsg. (Lobry de Bruyn und Jungius) 251. — Chemische Rkk. des Nickelcarbonyls. Rkk. mit Halogenen und anderen anorganischen Substanzen (Dewar u. Jones) 682. 919. — Pulverisierung von Nickelkörnern in rauchender Salpetersäure (Hollis) 1060. — Passivität des Nickels (Le Blanc und Levi) 1396. — Glycerin als Medium für kolloidale Metallsulfide (Müller) 1397. — Villaris kritischer Punkt beim Ni (Heydweiller) 1476; (Honda und Shimizu) 1476.

Uran.

Uranyldoppelnitrate (Meyer und Wendel) 154. — Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen im Wasser (Rimbach) 860. — Oxyde und Carbonate von Uran (Oechsner de Coninck) 1640. — Rkk. der Uran- und Manganssalze (Oechsner de Coninck) 1640.

Radium.

Spektrum der freiwilligen Lumineszenz von Radium bei gewöhnlichen Temperaturen (Huggins u. Lady Huggins) 12. — Wirkungen von Radium-Bariumgemischen auf Oxyde der seltenen Erden und Darst. von dauernd leuchtenden Mischungen der letzteren mit gepulverten Mineralien (Baskerville und Kunz) 499. — Einw. des Radiumbromids auf die elektrische Widerstandsfähigkeit des Wismuts (Paillot) 499. — Radium (Marckwald) 569. — Untersuchung der durch Radiumbromid eingeschlossenen und entwickelten Gase (Dewar und Curie) 570. — Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit von erhitzten und elektrisierten Stoffen unter Einw. von Radium (Georgiewsky) 633. — Wärmewirkung der Radiumemanation (Rutherford und Barnes) 633. — Emanationen des Radiums (Kelvin) 634; (Mc Clelland) 1243. — Elektrisches Nachleuchten und Wirkung des Radiums auf dasselbe (Borgmann) 714. — Eigenschaften des radioaktiven Gases im Boden und Oberflächenwasser (Bumstead und Wheeler) 714. — Bewegung des Radiums im elektrischen Feld (Joly) 919. — Elektrochemisches

Verhalten des Radiums (Coehn) 992. — Oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an der Zers. des Jodoforms (Hardy und Willcock) 992. — Magnetische Zerlegung der Radiumlinien (Runge und Precht) 992. — Nachweis der Absorption der α- u. β-Strahlung des Radiums (Paschen) 993. — Elektrolytische Anreicherung des Radiums in Barium-Radiumpräparaten (Wedekind) 1130. — Prüfung von Radiumpräparaten (Glew) 1397. — Wirkung der Radiumstrahlen auf Chymosin (Schmidt-Nielsen) 1476. — Durchdringende Strahlen des Radiums (Paschen) 1640. — Funkenentladung in der Luft bei normalem Druck und ihre Beeinflussung durch Radium (Sokolsoff) 1640.

Indium.

Indiummolybdat (Renz) 480. — Indium (Thiel) 570. — Die Kristallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System (Sachs) 570. — Atomgewicht und Elektrochemisches vom Indium (Thiel) 1060. — Atomgewicht des Indiums (Dennis und Geer) 1193. 1594.

Blei.

B. von Mennige durch Licht und Luft (Kassner) 251. — Wirkung von Schwefelsäure auf Bleichlorid (Schreinemakers) 251. — Einfluſs der physikalischen Natur der Anode auf die Zus. des elektrolytischen Bleisuperoxyds (Hollard) 499. 1060. — Löslichkeit von Bleisulfat in salzsaurer Lsg. von Zinnchlorür (Van Raalte) 499. — Lichtempfindliche Bleisalzlösungen (Hofmann und Wölfl) 634. — Basische Bleisalze (Strömholm) 861. — Bleicarbonat (Salvadori) 993. — Dissociation von Bleinitrat (Baekeland) 1476.

Quecksilber.

Zers. des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlsgg. (Gewecke) 155. — Hydrolyse des Quecksilberchlorids (Luther) 571. — Komplexb. u. physikalisch chemische Konstanten der Quecksilberhaloide (Sherrill) 571. — Kritische Temperatur des Wassers u. des Quecksilbers (Traube u. Teichner) 714. — Minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers (Bredig und Weinmayr) 994. — B. von Mischkristallen aus Quecksilberchlorid und -jodid (Padoa u. Tibaldi) 994. — Einw. von Radiumstrahlen auf Merkurosalze (Skinner) 1060. — Leitfähigkeit gesättigter, wss. Lsgg. von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid (Van Name) 1060. — Merkurinitrit und seine Zers. durch Hitze (Ray) 1243. 1477. — Quecksilberionenkonsentration in der Kalomelelektrode und Löslichkeit des Kalomels (Ley und Heimbucher) 1397.

Silber.

Strukturformel des sogenannten Silberperoxydnitrats (Mulder) 12. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd, -dioxyd, -carbonat und -nitrat (Mulder) 12. — Selbstzers. des Silberperoxydnitrats (Mulder) 12. — Elektrolyse einer wss. Lsg. von Silberseleniat (Mulder) 12. — Farbenempfindliches Chlorsilber (Baur) 13. — Beeinfluſst der Magnetismus die chem. Rkk. bei Silberhalogen- u. lichtempfindlichen Eisensalzen? (Schweitzer) 78. — Zus. von Bredigs Silberhydrosol (Blake) 252. — Existenz eines monoammoniakalischen Silbernitrats (Reychler) 252. — Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silbersalze (Abegg u. Cox) 351. — Kolloidales Silber (Chassevant) 500. — Darst. und Eigenschaften des reinen kolloidalen Silbers (Chassevant) 500. — Dichte des kolloidalen Silbers (Kholoduy) 634. — Optische Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen (Kirchner) 714. — Erstarrung und Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat (Ussow) 862. — Komplexe Silbersalze (Bodländer u. Eberlein) 1243.

Kupfer.

Lichtabsorption wss. Lsgg. von Kupfer- u. Nickelsalzen (Müller) 13. — Einige Kupfersalze und Färbung metallischer Oberflächen mittels Hyposulfitdoppelsalzen (Girard) 253. — Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lsg. (Treadwell u. Girsewald) 351. — Kupferjodürjodammonium u. Magnesiummanganchlorür (Gossner) 707. — Sauerstoffentwicklung aus Cuprimetaborat (Guertler) 862. — Komplexe Kupferverbb. (Kohlschütter) 1130. — Basisches Kupferchlorat (Brochet) 1133. — B. basischer Kupfersalze unter dem Einfluſs der Elektrolyse (Brochet) 1133. — Einw. von Ammoniak auf Kupfersulfatlsgg. (Locke und Forssall) 1193. — Unters. dünner Kupferhäutchen, die durch „Ionoplastik“ gewonnen sind (Houllevigue) 1246.

Wismut.

Schmelzbarkeit der Gemische von Wismutsulfür und Silbersulfid, von Wismutsulfür und Antimontrisulfid (Pélabon) 79. — Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge (Herz u. Muhs) 1061.

Kadmium.

Kadmiumarsenid (Granger) 919. — Spezifische Gewichte von Kadmiumchlorid u. Kadmiumbromid (Baxter u. Hines) 1061. — Satelliten im Kadmiumspektrum (Fabry) 1326.

Zinn.

Komplexsalze des vierwertigen Sn (Rosenheim und Aron) 1246. — Enantiotropie von Sn (Cohen u. Goldschmidt) 1641.

Molybdän.

Doppelchlorid des Molybdäns u. Kaliums (Henderson) 156. — Gelbe Phosphormolybdänsäure (Miolati) 253. — Elektrolytische Reduktion der sauren Lagg. von Molybdänsäureanhydrid u. über Verbb. des Molybdäntrichlorids (Chilesotti) 254. — Oxydationswärme des Molybdäns (Delépine) 352. — Farbenrkk. der Molybdänsäure (Pozzi-Escot) 685. — Chlorierte Molybdänate und die ihnen zu Grunde liegende Säure (Weinland und Knöll) 920. — Einw. der Molybdate auf mehrwertige Phenole u. deren Derivv. (Frabot) 1397.

Wolfram.

Derivv. komplexer anorganischer Säuren (Rogers und Smith) 500. 501; (Balke u. Smith) 502. — Kenntnis der Wolframverbb. (Schaefer) 502. — Kieselwolframsäure, Zus. und Analyse (Kehrmann u. Fürstenheim) 1062.

Titan.

Spektra gewisser Sterne in Beziehung zu dem Spektrum des Ti (Fowler) 1326.

Vanadin.

Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure (Gooch u. Curtis) 503. — Elektrolytische Darst. dreiwertiger Vanadiumsalze (Bültemann) 784. — Konstitution der Fluorvanadinverbb. (Melikoff u. Kasanetzky) 1194. — Elektromotorisches Verhalten des Vd (Marino) 1246. 1594.

Gold.

Goldfluorid (Lenher) 14. — Verhalten kolloidaler Goldlagg. gegen den elektrischen Strom und gegen Elektrolyte (Blake) 254. — Kristallisierte Polysulfide von Schwermetallen (Hofmann und Höchtlen) 635. — Flüssiges Hydrosol des Goldes (Gutbier und Resenscheck) 1062. — Struktur von Blattgold und Absorptionsspektrum des Goldes (Mallet) 1194. — Kolloidales Gold (Hanriot) 1477. — F. des Au und Ausdehnung einiger Gase zwischen 0 und 1000° (Jacquerod und Perrot) 1477.

Platin.

Platinphosphorhalogenverbb. und ihre Derivv. (Rosenheim und Loewenstamm) 156. — Hexaoxyplatinsäure (Bellucci) 572. — Kolloidale Metalle der Platingruppe (Paal und Amberger) 572. — Katalytische Wirkungen des Platinschwarzes (Vondrácek) 994. — Darst. von Kaliumplatinchlorür (Klason) 1326. — Kompressibilität von festen Körpern (Buchanan) 1642.

Palladium.

Einw. des Gemisches von O und HCl auf einige Metalle (Matignon) 254.

Iridium.

Iridiumsesquiselenid (Chabrié u. Bouchonnet) 255.

Legierungen.

Zur Kenntnis der Amalgame (Kettembeil) 503. — Das chemische Gleichgewicht zwischen Blei und Zinn bei Ggw. ihrer Salzlagg. (Sackur) 863. — Blei-Al-Legierungen (Pécheux) 1478. — Zink-Aluminium-Legierungen (Pécheux) 1594.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Organische Lösungs- u. Ionisierungsmittel (Walden) 573. — Geruch organ. Verbb. (Bolis) 715. — Verbrennungswärme einiger organischer Verbb. (Fischer u. Wrede) 1548.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Ableitung organischer Verbb. mit mehrwertigem Jod von wirklich existierenden oder auch von hypothetischen anorganischen Jodverbb. (Willgerodt) 79. —

Einw. des reduzierten Nickels auf die Halogenderivate der Fettreihe in Ggw. von Wasserstoff (Sabatier u. Mailhe) 785.
Einw. verd. HNO_3 auf Halogenverbb. (Konowaloff) 1478.
Chemische Dynamik der Alkyljodide (Burke u. Donnan) 1549.
Mechanismus der Verbrennung (Armstrong) 80. — Kristallform des Pentabromäthans (Gossner) 715. — Schmelzpunkte des festen Chloroforms, Toluols und Äthers (Archibald u. Mc Intosh) 1195.
Propylenderivate (Henry) 14. — Einw. von W. auf Methylenbromid (Klöss) 157. —
Anlagerung von unterchloriger Säure an Allenkohlenwasserstoffe (Smirnoff) 575. — Darst. und Eigenschaften des symmetrischen Dimethylallens (Kukuritschkin) 576. — Katalytische Darst. gewisser organischer Aluminiumverbb. (Fürstenhoff) 786. — Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosobromid (Bromnitrosomethylbutan) (Schmidt und Leipprand) 864. — Tetramethyläthylennitrosobromid (Bromnitrosodimethylbutan) (Schmidt u. Leipprand) 865. — Methylenhydroxybromid (Henry) 1133.
Einw. von HNO_3 auf Acetylen (Mascarelli) 255.

Alkohole.

Chlorierung der einfachen Äther (Oddo) 256.
Darst. niederer Halogenmethylalkyläther (Litterscheid) 1063. — Reinigung und Charakterisierung der Alkohole (Bouveault) 1398.
Dichlormethyläther (Litterscheid) 1063. — Chlorierung von Chlormethyläthyläther (Litterscheid) 1064. — Acetolmethyläther (Henry) 1398. — Methylacetolat (Kling) 1398. — Hydrate von Methylalkohol u. Aceton (Varenne und Godefroy) 1399. — Symmetrisches Dichlormethyloxyd (Descudé) 1642.
Hydrate des Äthylalkohols (Varenne und Godefroy) 256. — Gewinnung von Alkohol aus Fäkalien (v. Meyer) 636. — Fäkalspiritus (Mohr) 636. — Trichloräthyläther (Oddo und Mameli) 920. — Darst. des Formiminoäthyläthers (Hill u. Black) 1064. — Darst. von Alkohol aus Acetylen (La Société S. Jay & Co.) 1185*. — Kritische Lösungstemperatur; Darst. reiner anhydrischer Alkohole. Änderung der kritischen Lösungstemperaturen in der homologen Reihe der normalen Alkohole (Crismer) 1479.
Trichlorisopropylalkohol (Henry) 636; (Farbenfabriken) 1586*. — Propyläther und dessen direkte Chlorierungsprodd. (Oddo u. Cusmano) 922. — Flüchtigkeit in den Kohlenstoffverbb. Methylierungsprodukte des Methyloxyds (Henry und Dewael) 1065.
Zus. der Oberflächenschicht wss. Amylalkohols (Benson) 80. — Darst. von Äthern mittels Mg-Verbb. und der halogenierten Methyläther, $XCH_2 \cdot O \cdot R$ (Hamonet) 1195. — Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl (Marckwald) 1247. — Zus. des bei der Gärung von Eicheln entstehenden Fuselöls (Rudakow u. Alexandrow) 1481.
Darst. primärer Alkohole aus korrespondierenden Amiden (Bouveault u. Blanc) 577.
Synthese tertiärer Alkohole mittels Organomagnesiumverbb. (Grignard) 577.
Einw. des Phenylisocyanats auf einige einwertige Alkohole (Bloch) 507. 577.
Abbau des Cholesterins (Diels u. Abderhalden) 80.
Spongosterin, cholesterinartige Substanz aus Suberites domuncule (Henze) 996.
Darst. von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden (Scheuble u. Loebl) 1399.
Phosphorsäureester des Glykols (Carré) 786.
Einw. von Schwefelsäure auf Butan-1,3-diol (Bauer) 715; (Kadiera) 1400. — Einw. von verd. Schwefelsäure auf Butyronpinakon (Zumpfe) 716. — Halogenierte Äther, $RO(CH_2)_nX$; ihre Mg-Verbb.; (Hamonet) 1400.
2,4-Pentandiol u. 2,4-Dibrompentan (Poray u. Coschitz) 1327. — Einw. von W. auf Trimethylenbromid und von H_2SO_4 auf Trimethylenglykol (Rix) 1401.
Umwandlungen des bisekundären γ-Oktylglykols (γ-Tetramethylbutylenglykols) (Pogorjelsky) 578.
Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Epichlorhydrin (Kling) 504. — Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Acetol und seine Ester (Kling) 504. — Gewinnung von Glycerin u. Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen (Sudre u. Thierry) 558*.
Höhere Glyceride (Hannay) 1249.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Elektrolytische Darst. von Aminen der Fettreihe (Farbwerke) 134*. — Zus. der in Lsg. existierenden Silberverbb. des Methyl- und Äthylamins (Bodländer u. Eberlein) 352. — Basicität der α-Aminonitrile (Delépine) 353. 430. — Einw. von Cyanwasserstoffsäure auf einige Imine (Delépine) 354. — Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate (Ries) 922. — Rechtsdrehendes sekund. Butylamin (Gadamer) 997. — Alkylierte d-Butylthioharnstoffe u. Butylharnstoffe (Urban) 997. — Aliphatische Amine

(Euler) 999. — Elektrolyse des Tetraäthylammoniumjodids (Göcke) 1401. — Einw. von Methylamin auf Cr_2Cl_6 (Lang u. Jolliffe) 1475.
Aminoalkohole mit tertiärer Alkoholgruppe vom Typus $R \cdot COH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (Fourneau) 1195.
Oxydation von Äthylendiamin (Bamberger u. Seligmann) 19.
Darst. von Nitro- u. Amidokohlenwasserstoffen (Lilienfeld) 133*.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Silber- u. Bleisalze der Monoalkylphosphorsäuren (Cavalier) 1196.
Systematische Alkylierung des Arseniks (Auger) 80. — Amphoterer Charakter der Kakodylsäure (v. Zawidzki) 578. — Amphotere Elektrolyte; Kakodylsäure (Hantzsch) 1327. — Kakodylsäure und amphotere Körper (Muller und Bauer) 1550.
Darst. der Tetraalkylderivate des Stannimethans (Pope u. Peachey) 853. — Darst. von Alkylsiliciumchloriden (Kipping) 636. — Darst. von Alkyl- u. Arylzinnverbb. (Pfeiffer u. Schnurmann) 637. — Magnesiumoxybromid (Holroyd) 924. — Konstitution der Platinbasen (Klason) 1328.

Aldehyde.

Einw. der Cyanwasserstoffsäure auf Aldehydammoniak u. analoge Verbb. (Delépine) 157. 353. — Synthese der Aldehyde (Béhal und Sommelet) 504. 1133. — Neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde (Tschitschibabin) 637.
Formaldehyd in der atmosphärischen Luft (Henriet) 638. — Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden (Geisow) 786.
Polymerisation und Dissociationsvermögen der Oxime (Dutoit und Fath) 256. — Einw. von PCl_5 auf Chloral (Giolitti) 1481. — Darst. von Chloralacetonchloroform (Hoffmann La-Roche & Co.) 1506*. — Darst. von Aldehyden (Bouveault) 257. — Undecanal (Blaise und Guérin) 355. — Einw. von Wärme auf α-Hydroxycarbonsäure (Le Sueur) 638. — Einw. von Blausäure auf Methyloldimethylacetaldehyd (Glaser) 717. — Synthetischer Isopropylacetaldehyd und seine Kondensationsprodukte (Cihlar) 999. — Einw. von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd (Herrmann) 1000. — Darst von Aldehyden und Abbau der Säuren 1065. 1551. — Einw. von K_2CO_3 auf Isobutyraldehyd (Kirchbaum) 1329.
Isoglucosamin (Maquenne) 355. — Neue, sich von Zuckern ableitende Basen (Roux) 430. 579. — Darstellungsweise der Aminoaldehyde (Harries u. Reichard) 924.
Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin (Carré) 257. 481.

Ketone.

Hydrazone, die sich vom Paranitrophenyl u. Paradinitrodibenzylhydrazin ableiten (Alberda Van Ekenstein u. Blanksma) 14. — Einw. von Halogenen auf Verbb., welche die Carbonylgruppe enthalten (Lapworth) 787.
Undecylmethylketon (Guérin) 258. — Undecyläthylketon (Blaise u. Guérin) 355. — Einw. von Phosphorperchlorid auf Methylundecylketonoxim (Blaise und Guérin) 355.
Alkylallylketone (Blaise) 717. — Allyl- u. Propenylalkylketone (Blaise) 1066. 1551. — 2,3-Dimethylheptadiën-2.5-diosonid (Harries u. Weil) 1145.
Einw. von Methylamin und Dimethylamin auf Mesityloxyd (Hochstetter u. Kohn) 158. — Derivate des Diacetonalkamins (Kohn) 866.
Einw. von Epichlorhydrin auf Acetylacetonnatrium (Haller und Blanc) 356. — Einw. von Titantetrachlorid auf 1,3-Diketone (Dilthey) 867.
Diacetonalkohol u. Mesityloxyd (Kohn) 158.

Säuren.

Fettsäuren und ihre Derivv. in Phenollsg. (Robertson) 81. 506. — Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffs (v. Braun) 867.
Saures Ammoniumformiat (Groschuff) 356. — Einw. von CO_2 auf Metallammoniumverbb. (Rengade) 1066. — Löslichkeit einiger Salze niederer Fettsäuren (Stanley) 1401.
Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsäuren (Badische) 65*. — Erdalkaliacetate (Colson) 258. — Bleidoppelsalze (White) 481. — Einw. von Nitrilen auf Carbonsäuren (König) 639. — Polymerisation der orthomeren Fll., insbesondere der Essigsäure (Batschinski) 868. — Blaue Adsorptionsverb. von basischem Lanthanacetat und Jod (Biltz) 1001. — Bariumuranylacetat und Bleiuranylacetat u. daraus entstehende Uranate (Zehenter) 1250. — Ferriacetoverbb. (Rosenheim und Müller) 1251. — Einw. von Cl auf wasserfreie Acetate (Colson) 1481. — Zers. einiger Trichlor- u. Tribromacetate (Kobosew) 1642. — Zers. der Trichloressigsäure und einiger Trichloracetate in wss. Lsg. (Timofejeff u. Kobosew) 1648.
α-Jodpropionsäure (Sernow) 259. — Elektrolyse geschmolzener organischer Salze (Berl) 718. — Trennung der β-Croton-

säure von der α-Crotonsäure (Morell u. Bellars) 1067. 1401.
Asymmetrische Synthese. Darst. der l-Valeriansäure (Marckwald) 579. 1252. — Bromopivalinsäure und Derivate (Blaise und Marcilly) 868. — Über Marckwalds asymmetrische Synthese der aktiven Valeriansäure (Cohen u. Patterson) 1252. — Anwendung der Grignardschen Rk. auf die Halogenester der tertiären Alkohole (Bouveault) 1644.
Derivv. der Laurinsäure (Guérin) 259. — Reindarst. hochmolekularer Säureester durch Vakuumdest. (Krafft) 483.
Einw. von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester (Harries u. Haarmann) 642. — Santonsäure (Harries u. Stähler) 642.
Einw. von Stickstoffperoxyd auf Allylessigsäure, ihren Äthylester und auf Propylidenessigsäure u. ihren Äthylester (Egoroff) 259.
Methyläthylhydrakrylsäure (Blaise u. Marcilly) 1133.
Biochemische Synthese des Oleïns u. einiger Ester (Pottevin) 787. — Darst. von Stearolakton aus Ölsäure, Isoölsäure, Elaidinsäure, Sulfostearinsäure u. Oxystearinsäure (Shukoff) 1307*.
Einw. von Stickstoffperoxyd auf Öl- und Elaidinsäure (Egoroff) 260.
Zus. der sogen. Elämargarinsäure (Kametaka) 15.
Herst. von Alkali- und Erdalkaliantimonlaktaten (Aktienges. der Revaler chem. Fabrik Richard Mayer) 328*. — Salpetersäureester der Oxysäuren (Duval) 434. 1067. — Darst. von Lsgg. der Titansäure in Milchsäure (Dreher) 908*.
α-Hydroxylaurinsäure (Guérin) 261. — α,α-Dialkylhydrakrylsäuren (Blaise u. Marcilly) 643. — Oxypivalinsäure (Marcilly) 644. — Einw. wasserentziehender Mittel auf Oxypivalinsäure (Blaise und Marcilly) 1134. — Verhalten einiger Salze der Dioxystearinsäure bei niederer Temperatur (Saytsew, N. und A.) 1331.
Kondensation von Isobutyrformaldol mit Malonsäure (Silberstein) 718. — Oxyalkylierte Säuren und Äthylenkohlenwasserstoffe (Moureu) 719. 1551. — Oxycrotonsäurelakton und γ-substituierte Crotonsäuren (Lespieau) 1481.
Oxydation der Oxalsäure mittels freien u. gebundenen Sauerstoffs (Jorissen und Reicher) 81. 859. — Salzbild. von aromatischen Basen mit Dicarbonsäuren (Anselmino) 505.
Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit von Salzlösungen durch Alkalilauge (Ehrenfeld) 261. — Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen (Wagner und Hildebrandt) 359; (Ehrenfeld) 579. — Synthese der α-Nitroester (Ulpiani) 1196. — Bromnitromalonester (Willstätter und Hottenroth) 1482. — Einw. der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen (Ratz) 1552.
Esterifizierungen mittels Schwefelsäure (Meyer) 359. — Kondensation von Furfuraldehyd mit Na-Succinat (Titherley und Spencer) 644. 925. — Quantitative Unters., betreffend die v. Baeyersche Spannungstheorie (Hollemann u. Voerman) 787. — Einw. von Bernsteinsäureester auf Allyljodid bei Ggw. von Zink (Kasansky) 1330. — Komplexe Verbb. des Succinimids (Tschugaeff) 1330.
Saure Ester der Methylbernsteinsäure (Bone, Sudborough u. Sprankling) 1253. 1484.
Eliminierung von Bromwasserstoff aus Brom-as-dimethylbernsteinsäure u. Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid (Bone und Henstock) 158. 484. — Diäthylisobernsteinsäure (Lumière, A. u. L., und Perrin) 1134.
Elektrolytische Synthese der Glutarsäure (Vanzetti und Coppadoro) 1254.
Synthese der α,α-Dimethylglutarsäure und α,α-Dimethyladipinsäure (Blanc) 925.
Einw. von Brom- und Dibrombernsteinsäure auf Pyridin- und Chinolinbasen (Dubreuil) 262.
Atikonsäuren (Fittig) 926. — Oxydation der Ita-, Ati- und Mesakonsäuren und Einw. von Brom auf die Itakonsäuren (Fittig) 930.
cis- und trans-Modifikationen der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure (Perkin jun. u. Smith) 720.
d- u. l-Glycerinsäure (Neuberg u. Silbermann) 645.
Spaltung der α,β-Dioxybuttersäure in ihre optisch aktiven Bestandteile (Morrell u. Hanson) 788. 933.
Drehvermögen des Äpfelsäurediamids, -di-n-propylamids u. -dibenzyldiamids (Mac Crae) 82. — Einfl. der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbb. (Grossmann und Pötter) 647. 1331.
α-Methylparakonsäure (Fichter und Rudin) 1402. — α-Methyl-β,γ-pentensäure (Fichter und Rudin) 1403.
Verhalten einiger Salze der Dioxystearinsäure, die durch Oxydation von Oleïnsäure mittels Chamäleon erhalten werden, beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Saytsew, N. und A.) 1331.
Einw. von β-Jodpropionsäureester auf Dinatriumäthantetracarbonsäureester (Silberrad) 1254. 1553.
Löslichkeit einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure (Herz und Muhs) 15 — Einfl.

verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität von Weinsäureamid (Frankland und Slator) 83. — Einfl. cyklischer Radikale auf die optische Aktivität: Weinsäure-ar- und ac-tetrahydro-β-naphtylamid, -furfurylamid und -piperidid (Frankland und Ormerod) 83.
Darst. von Methylencitronensäure (Farbenfabriken) 1379*.
Kondens. der Aldehyde mit Acetessigsäure-Menthylester (Hann u. Lapworth) 360. 788. — γ-Chloracetessigsäureester (Lespieau) 788. — Ultraviolette Spektren einer tautomeren Verb. (Magini) 869. — Bisdiazoacetessigester (Betti) 1331. — Diazotierung der Hydrazine (Betti) 1485.
Ester der β-Aldehydsäuren (Blaise und Marcilly) 869.
Oxalessigsäure (Simon) 85. — Einw. der Diazochloride im Überschuſs und in alkalischer Lsg. auf die Oxalessigsäureester (Rabischong) 580. — Einw. der Diazochloride auf Oxalessigsäureester (Rabischong) 580. — Einw. der Tetrazochloride auf Oxalessigsäureester (Rabischong) 580. — Einw. des Diazobenzolchlorids auf substituierte Oxyfumarsäureester (Rabischong) 581.
Einw. von Epichlorhydrin auf die Natriumacetondicarbonsäureester (Haller und March) 1486.
Diazofettsäureester (Curtius und Müller) 1333. — Benzoylpentaglycylaminoessigsäure (γ-Säure) (Curtius und Benrath) 1335. — Umwandlung von Diacylaniliden in isomere Acylaminoketone (Chattaway) 1403. — Intramolekulare Umlagerung bei Derivaten aromatischer Aminoketone (Chattaway) 1404. — Umwandlung der Dibenzoyltoluidine in die isomeren Benzoylaminomethylbenzophenone (Chattaway u. Lewis) 1404. 1553.

Aminosäuren.

Freiwillige Zers. des Glykokollesters (Curtius) 1335.
Kondensation von Cyanessigsäureäthylester mit seinem Natriumderiv. (Remfry und Thorpe) 159. — Derivv. des Cyanessigsäurementhylesters (Bowack und Lapworth) 789. — Derivate der Cyanessigester (Schmitt) 1135. — Kondensationsprodd. von Cyanessigestern mit Acylcyanessigestern (Schmitt) 1554.
Refraktometrische Studien über die Konstitution einiger Cyanmethinsäuren (Haller und Muller) 870.
Synthese von Betainen aus dialkylierten Aminonitrilen (Klages und Margolinsky) 262. — δ-Trimethylvalerobetain (Willstätter und Kahn) 1486.
Cholin *in pflanzlichen* und tierischen Gebilden (Struve) 870. — Protagon, Cholin und Neurin (Cramer) 1644.
Derivv. des α-Aminopropionitrils (Delépine) 360. — Verwandlung von Diaminopropionsäure in Isoserin (Neuberg und Silbermann) 645; (Ellinger) 646.
α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester und Derivv. desselben (Euler, H. u. A.) 506.
Natürliches Isomeres des Leucins (Ehrlich) 1645.
Löslichkeit des β-l-Asparagins und der β-l-Asparaginsäure (Bresler) 1254. — Oxim des Mesoxamides (Isonitrosomalonamid) und einige verwandte Verbb. (Whiteley) 1555.
Glutamin (Sellier) 789.
Einw. von Äthylnitrit auf β-Aminocrotonsäureester (Euler, H. und A.) 357. 358. — Kondensation von Aminocrotonsäureester mit Senfölen (Behrend und Hesse) 435. — Darst. des N-Chloraminocrotonsäureesters (Behrend und Lindner) 436. — Konstitution unserer Isonitroso-Nitrosaminoverbb. und deren Derivv. (Euler, H. und A.) 1067.

Kohlehydrate.

Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate in Ggw. von Ferrosulfat (Morrell und Crofts) 85. — Die Prodd. der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carragheenmoos (Müther und Tollens) 647. — Fucose und Fuconsäure und Vergleichung der Eigenschaften derselben mit den von Votoček für die Rhodeose u. Rhodeonsäure angegebenen (Müther und Tollens) 649. — Inversion des Zuckers (Lindet) 934. 1488. — Phenylurethane der Zucker (Maquenne und Goodwin) 1068. 1487.
Isorhodeose, die zweite Methylpentose aus Konvolvulin (Votoček) 581. — Einige Hydrazone und ihre FF. (Müther und Tollens) 650. — Einw. von Kalkhydrat auf l-Arabinose (Kiliani u. Koehler) 1337.
Mannamin, eine neue sich von der Mannose ableitende Base (Roux) 871.
Beziehung der stereoisomeren α- und β-Glucoside zu den entsprechenden Glucosen (Armstrong) 86. — Mutarotation von Glucose (Lowry) 87. — Kondensation von Glucose durch Schmelzen mit Chlorammonium (Klatt) 436. — Birotation der Glucose (Behrend u. Roth) 1555.
Synthese der Zucker aus Trioxymethylen und Natriumsulfit (Seyewetz u. Gibello) 581. 1488.
Verbb. der Saccharose mit einigen Metallsalzen (Gauthier) 436. 1068. — Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle (Plzák und Hušek) 1254.

Laktophenylosason (Porcher) 361. — Rotationserscheinungen der Laktose (Trey) 789. — Zers. des Milchzuckers durch Kalkhydrat. Konstitution des Parasaccharins (Kiliani und Loeffler) 1196.
Rkk. der Maltase. Einfluſs der Konzentration der Maltose (Terroine) 1197. — Rkk. der Maltase; Beständigkeit des Enzyms (Philoche) 1198.
Kristallisierte Melibiose (Bau) 1645.
Rückbildung des Stärkekleisters (Maquenne) 16. 361. 466. — Rückbildung u. Koagulierung der Stärke (Maquenne, Fernbach u. Wolff) 467. — B. und Verzuckerung der Stärke (Maquenne) 682. — Einw. von Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister (Davis u. Ling) 736. — Stärke (Maquenne) 819. 1576. — Zus. der Kartoffelstärke (Fernbach) 819. — Vergleich der Hydrolysierungsprodd. der Kartoffelstärke mit denjenigen der Getreidestärke (O'Sullivan) 1254. 1557. —
Nitrozellulose (Haeussermann) 160. 1405. — Optische Aktivität der Zellulose und ihre Nitroderivv. (Vignon) 651. — Labiles Nitrat der Zellulose (Knecht) 872. — Konstitution der Zellulose (Green) 1069. — Diastatische B. der Amylozellulose (Fernbach und Wolff) 1198. — Zers. der Zellulose durch aerobe Mikroorganismen (Van Iterson jr.) 1338. — Baumwolle u. nitrierte Baumwolle (de Mosenthal) 1646.
Hydrozellulose (Stern) 984. 1405; (Cross und Bevan) 1557.

Derivate der Kohlensäure.

Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Nickelkohlenoxyd (Mittasch) 361. — Verbindungsvolume von Co und O (Scott) 1591.
Kryoskopische Unterss. über Lagg. von Gasen in Fl. (Garelli und Falciola) 872.
Das von Thomson beschriebene Kohlenmonosulfid (Smith) 437. — J. Thomsens vermeintliche Darst. des Kohlensulfids CS (Stock und Küchler) 437.
Darst. von CS_2 im elektrischen Ofen und Schmelzofen hierzu (Taylor) 1378*.
Darst. von Kohlenstoffchloriden (Machalske) 1069.
Optisches Verhalten und Konstitution der Nitrosoalkylurethane und des Anthranils (Brühl) 506. — Pikrylderivv. von Urethan und Thiourethan (Crocker und Lonx) 1557.
B. von Harnstoff durch direkte Hydrolyse von Bleicyanat (Cumming) 160. 437. — Physikalisch-chemische Unterss. in der Amidgruppe (Fawsitt) 873. — Sauerstoffäther von Harnstoffen (Bruce) 1558.
Beziehungen zwischen chemischer Zus. einiger organischen Substanzen und der Dichte ihrer Lagg. (Fawsitt) 935.
Verb. von Aluminiumbromid mit Brom, C_2H_5Br und CS_2 (Plotnikow) 507.
Verbb. von Wismutsalzen mit Thioharnstoff (Hofmann u. Gonder) 651. — Gefrierpunktskurven dynamischer Isomeren; Ammoniumthiocyanat u. Thiocarbamid (Findlay) 1069. 1405.
Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbb. (Feld) 64*. — Darst. von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle (Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler) 64*. 908*. — Jodcyanide von Kalium und Cäsium (Mathewson und Wells) 263. — Verb. von $Hg(CN)_2$ mit Cäsiumjodid (Mathewson und Wells) 263. — Beständigkeit des Carbonylferrocyankaliums gegen Oxydationsmittel (Müller) 362. — Carbonylferricyanide (Müller) 362. — Darst. von Alkalicyanamid (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler) 411*. — Quecksilberoxycyanide (Richard) 507. — Cyanverbb. von Vanadin (Petersen) 720. — Verbb. des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin (Litterscheid) 790. — Darst. von Bariumoxyd und Cyaniden, bezw. Rhodanaten unter Benutzung von Kapseln (Feld) 974*. — Darst. von Cyaniden (The Ampère Electro-Chemical Co.) 974*; (Swan u. Kendall) 1113*. — Komplexe Cyankupfer-Ammoniakverbb. (Treadwell und v. Girsewald) 1070. — Darst. von Blausäure und Cyaniden aus Ferrocyaniden (Grossmanns Cyanide Patents Syndicate) 1113*. — Darst. von Calciumcyanamid (Cyanid-Gesellschaft m. b. H.) 1235*. — Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide (v. Hayek) 1255. — Darst. von HCN aus NH_3 und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbb. unter Benutzung einer Kontaktsubstanz (Woltereck) 1306*. — Darst. von N-, insbesondere Cyanverbb. aus Luftstickstoff, Kohle u. Alkali od. Erdalkali (Mehner) 1505*. — Elektrolytische Auflösung des Pt; Darst. von Platincyanüren (Brochet und Petit) 1560.
Carbonylferrocyaneisen, ein Bestandteil der Reinigungsmasse (Stöcker) 1406.
Einw. des Kaliumrhodanats auf Ammoniumheptamolybdat (Reichard) 87. — Rhodanocyanide des Kupfers (Grossmann) 160. — Halogenorhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion (Grossmann) 160. — Silber- und Kaliumrhodanide und deren Löslichkeit (Foote) 437. — Tautomerer Charakter der Acylthiocyanate (Doran) 791. — Verbb. der Me-

tallrhodanide mit organischen Basen (Grossmann) 873. — Organische Phosphorverbb. (Dixon) 935. 1406. — Diffusion der Rhodanwasserstoffsäure im Pflanzen- und Tierreich; Einw. auf Kalomel (Pollacci) 1070. — Rhodanwasserstoffsäure im Harn (Archetti) 1406.
Elektrisches Leitvermögen von Lagg. in Sulfocyanaten und Senfölen (Kahlenberg) 362.

Harnsäure und Derivate.

Homoallantoesäureester (Simon) 791. — Allantoin und Allantosäure (Simon) 792. — B. von Uroxansäure und Allantoin aus Harnsäure (Sundwik) 1338.
Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren (Merck) 68*. 69*.
Verhalten von Harnsäure im Harn und Wirkung von Alkalien auf die Löslichkeit der Harnsäure im Harn (Mc Crudden) 1339.
Diaminoverbindungen der Imidasole u. der Purinsubstanzen (Burian) 1560.
Die Gewinnung der Xanthinbasen auf synthetischem Wege (Traube) 582. — Der Aufbau der Xanthinbasen aus der Cyanessigsäure. Synthese des Hypoxanthins und Adenins (Traube) 1198. — Darst. von Xanthinderivaten (Boehringer & Söhne) 1480*.
Darst. von 3¹,8-Dichlorkaffeïn (Boehringer & Söhne) 1586*.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Oktomethylen.

Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyklopentans (Vorländer und Liebig) 1256.
trans-Phenyltrimethylencarbonsäure (Buchner u. Geronimus) 42. — Dissociationskonstanten von Trimethylencarbonsäuren (Bone u. Sprankling) 162. 437. — Synthetische Vers. über Cyklooktanderivate (Buchner u. Scheda) 1071.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Spannungsgesetze bei Ringsystemen (Hinsberg) 184. — Molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen (Jaeger) 936.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Rkk. des Vanadintetrachlorids (Steele) 87. — Direkte Reduktion der aromatischen Halogenderivate durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff (Sabatier und Mailhé) 720; (Berthelot) 721.
Chemische Dynamik der Einw. von Chlor auf Benzol unter dem Einfluſs verschiedener Katalysatoren und des Lichtes (Slator) 16. — Feste Lagg. und Isomorphismus (Bruni u. Padoa) 1256; (Padoa) 1257. — Derivv. des m-Dijodbenzols mit mehrwertigem J (Willgerodt u. Desaga) 1239.
Oxydation von Mono- und Dichlortoluolen (Cohen u. Miller) 651. 937. — Synthese von KW-stoffen mittels magnesiumorganischer Verbb. u. Methylsulfat (Houben) 792. — Friedel-Craftssche Rk. (Boeseken) 1135.
Chinoider KW-stoff (Thiele und Balhorn) 1341.
3,5-Dichlor-1,1,2-trimethyl-$\Delta^{2,4}$-Dihydrobenzol (Crossley) 88.
Optisch-aktive Benzol-KW-stoffe (Klages und Sauther) 937; Synthese derselben durch Reduktion O-haltiger Reste (Klages und Stamm) 1488.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Die drei stellungsisomeren Nitronitrosobenzole (Bamberger u. Hübner) 16. — Oxydation des Paraphenylendiamins (Bamberger und Hübner) 19. — Darst. von Paranitranilin (The Clayton Aniline Co., lim.) 554*. — Oxydation des o-Nitrotoluols (Lauth) 721. — Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols (Löb u. Moore) 1136. — Kondensation zwischen aromatischen Nitrokörpern u. Verbb. mit reaktionsfähigen Methylengruppen (Reissert) 1200. — Gleichwertigkeit der Stellungen 2 u. 6 im Benzolkerne (Nölting) 1202. — Reduktion nitrierter Derivate in alkal. Lsg. (Freundler) 1489. — Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch das Philothion u. die Hefereduktasen (Possi-Escot) 1646.
Derivate des m-Xylols (Errera u. Maltese) 264. — Reduktion der Dinitrobenzole (Meisenheimer) 264. — Ein neues Trinitrochlorbenzol (Nietzki u. Zänker) 363. — Dinitrobenzole und Einw. von Cyankalium auf dieselben (Lobry de Bruyn) 1137; (Lobry de Bruyn u. Van Geuns) 1137.
Reduktion des 2,6-Dinitrotoluols mit H_2S. (Cohen u. Marshall) 1256. 1490.
Tetrachlordinitrobenzol (Jackson u. Carlton) 1407.
Einige Salze des d- und l-α-Phenyläthylamins (Hunter und Kipping) 20. — Isomerie u. optische Aktivität fünfwertiger Stickstoffverbb. (Jones) 88. 437. — d-

u. l-Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze (Jones) 652. 938. — Phenyldimethylallylammoniumverbb. (Harvey) 1409. — Cyklische Amine (Lemoult) 1490.
Äthylallylmethylphenylammoniumjodide (Wedekind) 20. — Merkurammoniumjodide primärer und tertiärer Amine (François) 266. — Einw. von CO_2 auf wss. Anilinlagg. in Ggw. von Nitriten (Meunier) 439 874. — Additionsprodd. des o-Benzochinons mit Dimethylanilin (Jackson u. Clarke) 653. — Lagg. von NH_4- u. Aminsalzen (Euler) 721. — Darst. von Salzen der Sulfaminsäuren des Bzl. und seiner Homologen (Weil) 1380*.
Einw. von Brom auf 2,6-Dibromparaphenylendiamin (Jackson u. Calhane) 1073. — Toluylendiaminsulfosäuren (Bückel) 1410. — Neue Base aus p-Phenylendiamin (Paul) 1595.
Derivate hochsubstituierter Aniline (Chattaway u. Wadmore) 938.
Einw. sekundärer Basen auf die Phenolcarbonate (Bouchetal de la Roche) 508.
B. von Acylalkylharnstoffen bei der Hofmannschen Rk. (Stieglitz u. Earle) 289. — Einw. von salpetriger S. auf Monophenylharnstoff (Doht und Haager) 364. — Einw. von Phosphorpentachlorid auf trisubstituierte Harnstoffe (Steindorff) 1001.
Kondensation der Oxime mit Senfölen (Pawlewski) 582. — Thiodiacylanilide (Jamieson) 1002.
Darst. aromatisch substituierter Guanidine aus Cyanamid (Kämpf) 1490.
Bromcyan und Hydroxylamine (Wieland) 1410.
Diazoester (Euler) 21. — Anilinbasen u. Nitritester in alkal. Lag. (Euler) 21. — Isomerie der Diazotate (Bamberger) 162; (Hantzsch) 1328. — Unsere gegenwärtige Kenntnis der aromatischen Diazoverbb. (Morgan) 864. — p-Toluoldiazoniumsulfat u. Einw. von Schwefelsäure auf p-Kresolmethyläther (Alleman) 440. — Diazokörper (Hantzsch) 440. — Diazotierung des Nitrobenzols (Bamberger u. Wetter) 874. — Einw. von Chlorkalk auf Diazo- u. Isodiazoverbb. (Zincke u. Kuchenbecker) 1138. — Einw. von Chlorkalk auf o-Dibromdiazobenzol-p-sulfosäure (Lens) 1141. — Einw. von Chlorkalk auf diazotierte m-Xylidinsulfosäure (Maué) 1141. — Einw. von Chlor- und Bromwasserstoff auf Azobensoldisulfosäuren (Zincke und Kuchenbecker) 1141. — Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Diphenylamin (Vignon u. Simonet) 1595.
Einw. von Bzl. auf Azoxybenzol in Ggw. von $AlCl_3$ (Bandrowski u. Prokopecsko) 1491.
Reduktion von o-Nitroazokörpern (Bamberger und Hübner) 18. — „Gemischte" Tetrazokörper (Bamberger u. Frei) 19. — Isomerie bei den Salzen des Aminodiazobenzols (Thiele) 162. — Reduktion der o-Nitrobenzyläther (Freundler) 508. — Darst. von Benzolazodiphenylaminen aus Aminoazobenzol (von Walther und Lehmann) 508. — Gewinnung von Benzimidazolen aus Dinitrodiphenylaminen (von Walther u. Kepler) 520. — Derivate des p-Jodazobenzols u. m-Chlorjodbenzols mit mehrwertigem J (Willgerodt u. Smith) 1340. — Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Gemische (Padoa) 1596.
Monobenzoylderivate der beiden Dibenzylhydrazine (Behrend und Eberhardt) 442. — Umlagerung des Benzidins (Potter Van Loon) 792. 1142; (Holleman und Potter Van Loon) 793.

S-, Se-, P-, As-, Sb- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Phosphorsäureamidine (Caven) 22. — Phosphorstickstoffbasen vom Typus $(RNH)_3P{=}NR$ (Lemoult) 1203. — Darst. von Phenylsiliciumverbb. (Dilthey und Eduardoff) 1257. — Darst. organischer Blei- und Quecksilberverbb. (Pfeiffer u. Truskier) 1257.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Darst. einer m-Amino-o-oxybenzylsulfosäure (Farbenfabriken) 1114*.
Polythiosulfosäuren von p-Diaminen (Green u. Perkin) 92. — Additionsrkk. der Sulfinsäuren (Kohler u. Reimer) 874. — Einw. von cyansaurem Silber auf Säurechloride (Billeter) 1074. — Einw. von Natriumhypochlorit auf aromatische Sulfoamide (Raper, Thompson u. Cohen) 1075. 1411. — Darst. von o-Amino-m-nitrobenzylsulfosäure u. Derivaten (Farbwerke) 1307*.
Darst. von Oxydiarylsulfiden (Farbwerke) 130*.
Schwefelhaltige Derivv. des Phenylsulfids (Bourgeois u. Petermann) 22. — Einfl. des Schwefels u. der S-haltigen Gruppen auf die Reihenfolge der Substitution von Wasserstoffatomen in cyklischen Kernen (Bourgeois u. Petermann) 22.
Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf Senföle und Isonitrile (Sachs u. Loevy) 1003.

Phenole und Phenoläther.

Trijodphenol (Brenans) 266. 653. — Verhalten der drei Aminophenole gegen das Carosche Reagens (Bamberger u. Czerkis) 442. — Oxydat. des Phenols mit Sulfomonopersäure (Bamberger u. Czer-

kis) 444. — Phenyläther (Cook) 1204. — Elektrolytische Darst. von p-Aminophenol und Derivaten (Darmstädter) 1235*. — Darst. von Aminophenolsulfosäure (Kalle & Co.) 1235*. — Chlorierung des Phenylkohlensäureesters in Ggw. von Jod (Barral) 1412. — Chlorierung von Phenylkohlensäureester in Ggw. von Antimonchlorid (Barral) 1412.
Chem. Wrkg. des Lichtes auf eine wss. Pikrinsäurelsg. bei Ggw. von Brom (Archetti) 23. — Oxydation von m- u. p-Nitrophenol mit Sulfomonopersäure (Bamberger u. Czerkis) 443. — Elektrolytische Dissociation der Pikrinsäure (Rothmund und Drucker) 508. — Einw. von Formaldehyd auf p-Nitrophenole (Borsche und Berkhout) 1075. — Legierungen von Nitroderivv. des Phenols mit Naphtalin (Saposchnikoff, Helwig u. Rdultowsky) 1343. — Pupuratrk. bei den 2,4-Dinitrophenolen (Borsche u. Böcker) 1492.
Fl. Kristalle (Schenk u. Eichwald) 28. — Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazoverbb. (Jacobson und Hugershoff) 88. — Saure Reduktion des o-Toluolazophenetols und der Brombenzolazophenetole (Jacobson, Franz und Zaar) 90. — Einw. von Phosphortrichlorid auf die aromatischen Äther des Glycerins (Boyd) 92. — Saure Reduktion des o-Äthoxy- und m-Methoxyazobenzols (Jacobson, Franz und Hönigsberger) 266. — Verbb. aus der m-Reihe des Diphenyls und Konstitution der aus para-substituierten Hydrazoverbb. entstehenden Diphenylbasen (Jacobson und Loch) 268. — m-Oxyazobenzol und die Konstitution der Parazoxyazokörper (Jacobson und Hönigsberger) 270. — Diaminophenole (Jacobson und Hönigsberger) 273. — Methyl- und Äthyläther des p-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbb. (Rising) 653. — Darst. von Verbb. aromatischer Aminocarbonsäureester mit Phenolätherschwefelsäuren (Ritsert) 846*. — Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation (Thoms) 1005. — Einw. von Mg und Organomagnesiumverbb. auf Bromphenetol (Grignard) 1493. — Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-aminophenols und des 4-Aminophenols (Reverdin und Dresel) 1596.
Einw. von S und Se auf die Organomagnesiumverbb. der im Kern mono- und dihalogenierten aromatischen KW-stoffe (Taboury) 1413.
Darst. der 2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure (Farbwerke) 135*.
Trennung von m- und p-Kresol (Chem. Fabr. Ladenburg) 553*. — Einw. von $ZnCl_2$ auf Säureester von Phenolen (Eijkman) 1597. — Kondensation bei Ggw. von Metallen und ihren Chloriden (Bakunin) 654.
Nitrosophenolfarbstoffe (Dekker und Solonina) 273.
Einw. der Chlorsulfosäure auf das Guajakol (Lumière, A. u. L., u. Perrin) 365. — Oxydation des Guajakols durch Lakkase (Bertrand) 445. 939.
Kondensation von Phenolen mit Estern ungesättigter Säuren (Ruhemann) 92. — Darst. des flüchtigen Nitroresorcins (Kauffmann und de Pay) 1004.
Methylenverbb. und zwei neue Homologe des Orcins (Simon) 793. — Derivate des β-Aminoorcins (Henrich, Meyer und Dorschky) 1418.
Dichlormethandioxypropylbenzol und Propylbrenzkatechincarbonat (Delange) 797.
Pyrogallol (Einhorn, Cobliner u. Pfeiffer) 582. — Elektrolytische Oxydation der Phenole (Perkin, A. G. u. F. M.) 798. 1005.
B. von Phloroglucin durch Einw. von Malonsäureester auf sein Natriumderiv. (Moore) 163. 722. — Methylenverbb. in der Phloroglucinreihe (Boehm) 794. — Reaktionsfähigkeit substituierter Phloroglucine bei der Fluoronbildung (Schreier und Wenzel) 1493.
Flavaspidsäure (Boehm) 798. — Aspidin (Boehm) 799. — Phloraspin (Boehm) 801.

Chinone.

Einw. des Anilins auf Tetrabrom-o-benzochinon (Jackson u. Porter) 365. — Darst. von Chloranil (Witt u. Töche-Mittler) 444. — Additionsprodd. des o-Benzochinons (Jackson u. Porter) 801.
Phenylbenzochinon und Derivate des Diphenyls (Fichter u. Sulzberger) 1142.
Chinondiimid (Willstätter u. Mayer) 1413. — Oxydationsprod. des p-Toluylendiamins (Schmidt u. Saager) 1496.

Alkohole.

Einw. verd. HNO_3 auf Alkohole (Konowaloff u. Manewsky) 1495. — Synthese von Alkoholen mittels magnesiumorganischer Verbb. (Konowaloff) 1496.
Darst. von Aminoderivaten der Oxybenzylalkohole, bezw. deren Äther und Ester (Farbenfabriken) 699*.
Phenylacetolalkohol (Carapelle) 24.

Aldehyde.

Allgemeine Rk. der Aldehyde (Simon und Conduché) 1415.
Rkk. des Nitroxyls (Angeli und Angelico) 24. — Nitrohydroxylaminsäure (Angeli

u. Angelico) 25. — m-Oxybenzylaldehyd u. seine Analogen (Human u. Weil) 25. — Synthese aromatischer Aldehyde (Bodroux) 509. 1077. — Einw. von Stickstoffsulfid auf organ. Substanzen (Francis u. Davis) 803. 1005. — Kondensationsprodd. der o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyde (Issoglio) 877. — Isomere m-Nitrobenzaldoxime (Goldschmidt) 880. — Darst. der Halogennitrobenzaldehyde (Sachs) 909*. — Darst. von p-Alkylaminobenzaldehyden (Ullmann u. Frey) 1205. — Nitro-p-dimethylaminobenzaldehyd und Abkömmlinge (Nölting u. Demant) 1207. — Kondensation des o-Nitrobenzaldehyds mit Phenol in Ggw. von HCl (Guyot u. Haller) 1597. — p-Dimethylaminobenzaldehyd (Sachs u. Steinert) 1598. — p-substituierte o-Nitrobenzaldehyde (Sachs u. Sichel) 1600.

Darst. von Aldehyden aus Organomagnesiumverbb. (Gattermann und Maffezzoli) 273. — Umwandlung primärer α-Glykole in korrespondierende Aldehyde (Tiffeneau) 445. — Chemische Rkk. des Nickelcarbonyls. Rk. mit aromatischen KW-stoffen in Ggw. von Aluminiumchlorid. Synthese von Aldehyden u. Anthracenderivv. (Dewar u. Jones) 656. 939.

Abbau von Phenylhydrazonen (Anselmino) 163. — Acidimetrie der Oxyaldehyde (Meyer) 366.

Kondensationen des Piperonylakroleïns u. des Piperonals (Scholtz u. Kipke) 1497.

Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment der Pilze u. des arabischen Gummis (Lerat) 586. — Darst. von Vanillin und analogen, eine freie Phenolgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyden (Froger-Delapierre) 1429*.

Äther u. Homologe des Phloroglucinaldehyds (Herzig u. Wenzel) 867.

Ketone.

Verhalten des p-Aminoacetophenons gegen Aldehyde (Scholtz und Huber) 656. — Kondensation von Acetophenon mit Malonester (Eijkman) 1258. — Formaldehydderivate des Acetophenons (Tollens) 1348. — Rk. zwischen Al, $HgCl_2$ u. C_6H_6 (Gulewitsch) 1415.

Wanderung der Phenylgruppe (Tiffeneau) 274.

Löslichmachen von o-Nitrophenylmilchsäureketon (Société chimique des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnier & Cartier) 769*. — Darst. u. Eigenschaften des Phtalylbenzoylacetons (Bülow und Koch) 939.

Aromatische Oxyketone (Auwers) 93. — Darst. u. Verseifung von Phenoläthern nach der Gattermannschen Methode (Auwers) 93.

Säuren.

Darst. chlorierter Benzylsulfosäuren (Farbwerke) 65*. — Drehung der Menthylester der isomeren Chlorbenzoesäuren (Cohen und Briggs) 94. — Darst. von Sulfaminsäuren (bezw. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester (Weil) 128*. — Überführung der aromat. Aminocarbonsäureester in wasserlösliche, krist. Verbb. (Farbwerke) 130*. — Darst. von Verbb. aromat. Aminocarbonsäureester mit Phenolsulfosäuren (Ritsert) 131*. — Saure Salze einbasischer Säuren (Farmer) 163. 509. — Stereoisomere Chloriminosäureester (Stieglitz u. Earle) 238. — Einw. von Phenolen und Alkoholen auf die Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure (Chambers) 274. — o-Sulfaminbenzoesäure und o-Carbaminbenzolsulfosäure (Wilson) 276. — Derivate der o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure (Purgotti u. Lunini) 277. — Chloride der p-Brom-o-sulfobenzoesäure u. einige ihrer Derivv. (Blanchard) 369. — B. von Salzen aus di-o-subst. Benzoesäuren u. organischen Basen (Sudborough und Roberts) 369. 1005. — Wirkung des Lichtes auf Dinitrobenzylidenanilin (Sachs und Sichel) 445. — Nitrosobenzoesäuren (Alway) 658. — Reduktion der Nitrobenzacetale und Nitrobenzoesäuren (Freundler) 722. 1497. — Dibenzoylchlorimid (Chattaway) 803. — Addition von Jod und Kaliumjodid an organische Verbb., welche die Carbonylgruppe enthalten (Clover) 1077.

Tertiärbutyltoluylsäure (Konowaloff u. Orlow) 1498.

Synthese aromatischer Fettsäuren mittels Laktonen (Eijkman) 1416.

Neue Derivate des Salols (Purgotti und Monti) 1498.

Verbb. des Wismuts mit Oxybenzoesäuren (Thibault) 510.

Synthese des 3,5-Dinitro-2-oxytolunitril-4 (Borsche u. Böcker) 446.

Wismutprotokatechusäure (Thibault) 880.

Veratroylameisensäure u. ihr Reduktionsprod. (Vanzetti) 510.

Ätherester der β-Resorcylsäure, Orsellinsäure u. der Orcincarbonsäure (Herzig u. Wenzel) 511. — Einw. von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure und einige Derivv. der letzteren (v. Hemmelmayr) 722. — Derivv. der β-Resorcylsäure u. Protokatechusäure (Perkin jun. u. Schiess) 723.

Darst. substituierter Malonsäuren (Piccinini) 878.

Phylloerythrin (Marchlewski) 513. — Konstitution der Orsellinsäure (Henrich) 1416. — Derivv. des Aminoorsellinsäureäthylesters; (Henrich u. Dorschky) 1417.

Darst. von Phenyläther-o-carbonsäure (Aktiengesellschaft f. Anilinfabr.) 1043*. — Darst. von Phenolätherealicylsäure (Ullmann) 1259.
Darst. von Nitroderivv. aromat. Amine aus den entsprechenden Phtalimiden (Lesser) 555*. — Wismutphtalat, -mellat und pyrophorisches Wismut (Thibault) 724. — Organische Peroxyde (Freer u. Novy) 803. — Darst. von Dialkylphtaliden (Bauer) 1078.
Darst. substituierter Succinimide in wss. Lg. (Koller) 1418.
Konfigurationsbest. der beiden stereoisomeren Methylphenylitakonsäuren (Stobbe u. Rose) 1418.
Graphitsäure u. -oxyd (Hyde) 1647.
Esterifizierung der Mandelsäure durch Menthol und Borneol (Mc Kenzie) 940. 1419.
β-Äthylphenyläthylenmilchsäure (Michnovitsch) 1343.
Kristallform einiger optisch aktiver Substanzen (Millosevich) 941.
Kondensation der Acetylenester mit den Alkoholen (Moureu) 658. 1602. — o-Nitrobenzoylessigsäure (Needham und Perkin jun.) 724.
Benzylidenanilinacetessigsäureäthylester (Morell u. Bellars) 94.
Veresterung der Phtalonsäure und Homophtalsäure (Wegscheider u. Glogau) 514. — Nitrophtalaldehydsäure (Wegscheider u. Ritter Kuśy v. Dubrav) 372. — Veresterung der o-Aldehydsäuren (Wegscheider, Ritter Kuśy v. Dubrav und v. Ruśnóv) 163.

Aminosäuren.

Geschichte des Anthranils (Heller) 278. — Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate derselben (Pawlewski) 881. — Aromatische Betaine (Willstätter und Kahn) 941. 1487. — Darst. von Verbb. aromatischer Aminocarbonsäureester mit Benzolsulfosäuren (Ritsert) 975*. — Einw. von Dimethylsulfat auf Anthranil u. o-Aminobenzaldehyd (Bamberger) 1078. — Darst. von Phenylaminoacetonitril (Farbwerke) 1308*. — Darst. wss. Lagg. aromatischer Aminocarbonsäureester (Ritsert) 1310*.
Darst. von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure (Vorländer und Mumme) 66*. — Überführung von Anthranilodiessigsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure (Badische) 847*. — Darst. von halogensubstituierten Phenylglycin-o-carbonsäuren (Badische) 1045*. — Darst. der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure (Badische) 1585*.
Die beiden Phenylhydrazinoessigsäuren (Busch) 26. — Derivate des Phenylaminoacetonitrils (Paradies) 447. — Einw. von freiem Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren (Posner) 448. — Darst. von Alkylestern der 3,4-Diaminobenzoesäure (Ritsert u. Epstein) 1587*.
Darst. von Methylenhippursäure (Chem. Fabr. auf Aktien vorm. E. Schering) 411*.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Diphenylpropen und Phenylmethylpropen (Hell u. Bauer) 659. — Ozonide einfach ungesättigter KW-stoffe (Harries u. de Osa) 1144. — Styrole der Mesitylenreihe (Klages u. Stamm) 1208. — Isoamenylbenzol und -toluol (Kunkelt u. Stahel) 1260. — Styrole (Klages) 1515.

Phenole u. Phenoläther.

Anethol (Hoering) 1436.
Isoeugenoläthyläther (Hell u. Bauer) 1260.
Derivate des Safrols u. seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol u. Asaron (Thoms u. Biltz) 1007.
Derivate des Asarons (Beckstroem) 1008.
Rk. von Merkuriacetat gegenüber Terpenen und Verbb., die die Gruppe C_3H_5 enthalten (Balbiano u. Paolini) 587.

Aldehyde.

Kondensationsrkk. des Zimtaldehyds und Protokatechualdehyds (Renz u. Loew) 449.
p- und m-Nitrobenzaldimethyldivanillin (Rogow) 373.

Ketone.

Darst. von Oximidoverbb. (Mills) 28. — Anlagerung von Säuren an Azoverbb. und α,β-ungesättigte Ketone bei tiefer Temperatur (Vorländer und Tubandt) 1602.
Anisylphenylpropen (Hell u. Stockmayer) 659. — Schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone (Posner) 882. — Rkk. ungesättigter Ketone (Harries) 943.
Einw. des Benzamidins auf olefinische β-Diketone (Ruhemann) 164. 449. — β-Diketone (Ruhemann u. Watson) 1079. 1438.

Säuren.

Additionen an Systeme konjugierter Doppelbindungen (Hinrichsen) 1209.
β-Bromzimtsäuren (Sudborough u. Thompson) 28. — Chemische Lichtwirkungen (Ciamician u. Silber) 373. 450. — Ha-

logensubstitutionsprodd. der α- und γ-Truxillsäuren (Krauss) 587.
Pseudonitrosite (Wieland) 29. 450. — β-Methylzimtsäure (Schroeter) 1261. — Zwei isomere β-Methylzimtsäuren (Tiffeneau) 1439.
Addition von Sulfiten an Cinnamylidenmalonsäure (Kohler) 1080.
Polymere Cumarsäuren (Ström) 1343.
Alkohol des Cumarins u. seine Überführung in einen solchen des Cumarons (Stoermer und Oetker) 660. — Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf Laktone (Houben) 804.
Konstitution der Cumarinsäure (Borsche) 661.
Umwandlung der Cinnamylidenbrenztraubensäure in δ-Benzalävulinsäure (Erlenmeyer jun.) 1344.
Konstitution des Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids (Michael und Leighton) 451. — Kondensation von Aldehyden u. Laktonen mit zweibasischen Säuren (Fittig) 1210.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Hydroaromatische Verbb. mit einfachen Kernen (Crossley) 164.
Heptanaphtylene oder Methylcyklohexene (Markownikoff) 1213. 1346. — Heptanaphten und Derivate (Markownikoff) 1345.
Ungesättigte Säuren der Sorbinsäurereihe u. ihre Umwandlung in cyklische KW-stoffe (Doebner u. Staudinger) 452. — Einw. von Br auf 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol (Crossley) 805. 1008.

Alkohole.

Darst. hydroaromatischer Alkohole (Brunel) 453. — Linksdrehende Modifikation von Quercit (Power u. Tutin) 1604.

N-Verbindungen

Synthese des Cyklohexylamins u. zweier neuer Amine (Sabatier und Senderens) 884.

Aldehyde.

Hexahydro-m-toluylaldehyd (Tschitschibabin) 1145. 1604.

Ketone.

Direkte Darst. des Cyklohexanols und Cyklohexanons aus Phenol (Sabatier u. Senderens) 279. — Darst. von Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester (Farbwerke) 328*. — Überführung von 1,3- in 1,2-Methylcyklohexanon (Wallach und Franke) 516. — Darst. von Cyklohexanol (Holleman) 727. — Δ_2-Keto-R-hexenderivate (Garner) 806. — Anlagerung von Acetessigester an Methylcyklohexanon (Rabe) 1606. — Umbellulonderivate (Lees) 1607.
1,5-Diketone (Rabe) 1563.

Säuren.

Hexamethylencarbonsäurenitril, das Amin $C_6H_{11}CH_2NH_2$ und dessen Überführung in Suberylalkohol (Demianow) 1214.
Darst. von Cyklohexencarbonsäuren und deren Estern (Farbwerke) 485*.
Darst. von Oxycyklohexancarbonsäuren u. Oxycyklohexancarbinolen (Farbwerke) 486*.
α-substituierte β-Methyladipinsäuren (Desfontaines) 662. — Ketohexahydrobenzoesäure (Perkin jun.) 1082. 1439.
Desmotrop-isomere cyklische β-Ketonsäureester (Rabe u. Billmann) 1565.

Terpene, Kampfer und Harze.

Terpene.

Chemie der Terpene und äther. Öle (Gerber) 280; (Rochussen) 1082.
Derivv. der Methylxanthogensäure und über Menthene verschiedenen Ursprungs (Tschugaeff) 1347.
Einw. von Stickstoffperoxyd auf 1-Nitrokampfen (Forster u. Micklethwait) 807. 1440. — Darst. von chlorfreiem, festem Kampfen (Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering) 1042*. — Kampfen (Wagner, Moycho u. Zienkowsky) 1262.
Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid (Henderson, Gray u. Smith) 95.
Reduktion des Cineols (Thoms u. Molle) 1349.
Fenchylderivv. (Kondakow und Schindelmeiser) 164.
Sesquiterpene (Schreiner) 1082.

Terpenalkohole.

Dehydratation des Menthols durch organ. Säuren (Zelikow) 1440.
Synthese der Terpene; Synthese des inaktiven Terpineols, Dipentens u. Terpinhydrats (Perkin jun.) 1604.
Bornylcarbimid (Forster u. Attwell) 1605.
Ein Isomeres des Borneols, Kampfolenalkohols und einige Kampfolenderivv. (Béhal) 725. 884. 1516.
Thujylderivate (Kondakow u. Skworzow) 1348.
Darst. einer Santalolformaldehydverb. (Stephan) 846*. — Darst. eines wohlriechen-

den Sesquiterpenalkohols (Haarmann & Reimer, Holzminden) 975*.

Terpenaldehyde und -ketone.

Einw. von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone (Rupe und Schlochoff) 454.
Darst. von Pseudojonon durch Kondensation von Citral und Aceton (Farbenfabriken) 128*. — Chemisch reines α- und β-Jonon (Chuit) 280; (de Laire & Co.) 282. — Darst. von Homologen des Pseudojononhydrats (Coulin) 1307*. — Darst. von 4 isomeren Methyljononen (Haarmann u. Reimer) 1379*.
Menthon, Kampferphoron und Pinophoron (Semmler) 725. — Kampferphoron u. dessen Spaltung (Wallach u. Collmann) 1567.
Additive Verbb. von ungesättigten cyklischen Ketonen mit Blausäure (Hann u. Lapworth) 1082. — Anlagerung von Acetessigester an Carvon (Rabe und Weilinger) 1605.
Einw. von HNO_2 auf Ketone $C_{10}H_{16}O$ der Terpenreihe (Konowaloff) 282.
Derivate des Thujons (Tschugaeff) 1349.
Konstitution des Tanacetons (Semmler) 455.
Umwandlungsprodd. des Pulegonhydroxylamins (Harries u. Roy) 1350.
Darst. isomerer quaternärer Salze (Barrowcliff und Kipping) 32. — Vollständige Synthese der Kampfersäure u. Dehydrokampfersäure (Komppa) 456. — Konstitution der Pernitrosoverbb. (Angelucci) 727. — Geschichte der Konstitutionsfrage des Kampfers (Oddo) 884. — Metallorganische Synthesen der Acylkampfer (Brühl) 1083. — Chemische u. physikalische Eigenschaften und Konstitution der Acylkampfer (Brühl) 1085.
Äthylidenkampfer, Äthylhomokampfersäure (Minguin) 948. — Einw. von Epichlorhydrin und Epibromhydrin auf die Natriumbenzoylessigester u. auf Natriumcyankampfer (Haller) 1263. — Metallorganische Synthesen in der Kampfergruppe (Oddo) 1442.

Terpenbasen.

Die 4 optisch isomeren l-Menthylamine u. deren Salze (Tutin u. Kipping) 374. 808. — Stickstoffverbb. der Menthanreihe (Konowaloff) 1516. — Anhydrohydroxylamine ungesättigter Ketone (Semmler) 1087.

Terpensäuren.

Derivv. der r-α-Kampfolytsäure u. r-α-Kampfolensäure (Blanc u. Desfontaines) *1086. 1263.*
Isolauronolsäure (Perkin jun. und Thorpe) 727.
Stereoisomerie bei den Estern der substituierten Kampfoncarbonsäure und der Methylhomokampfersäure (Minguin) 282. — Kampfocarbonsäure (Brühl) 456.

Ätherische Öle.

Petitgrainöle (Jeancard und Satie) 32. — Äth. Öl der Akazienblüten (Walbaum) 33. — Die Bestandteile des flüchtigen Öls der Rinde von Cinnamonum pedatinervium (Goulding) 95. — Äth. Öle (Roure-Bertrand fils) 165; (Schimmel & Co.) 1268; (Haensel) 1517. — Darst. von Löffelkrautöl u. -spiritus aus dem Samen von Cochlearia officinalis (Urban) 283. — Geraniumöl von Cannes (Jeancard u. Satie) 517. — Darst. eines Destillats aus Baldrianwurzel und Pfefferminsblättern (Kalle & Co.) 849*. — Gewinnung eines für die Darst. von Schwefelbädern geeigneten Präparates (Matzka) 849*. — Südamerikanisches Orangenöl (Umney u. Bennett) 885. — Äth. Boldoöl (Tardy) 949. — Unterss. über äth. Öle von „Amorpha fruticosa" (Pavesi) 1146. — Darst. von künstlichem Cassieblütenöl (Schimmel & Co.) 1186*. — Neue im Rosenöl vorkommende Verbb. (v. Soden u. Treff) 1265. — Zus. des äth. Lobeerblätteröles (Thoms u. Molle) 1350. — Äth. Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (äth. Blütenextraktöle) (v. Soden) 1420. — Zus. des destillierten Limetteöls u. ein neues Sesquiterpen (Burgess u. Page) 1443. — Zwei neue algerische äth. Öle (Jeancard u. Satie) 1518. — Äth. Jasminblütenöl (Hesse) 1568. — Zus. des äth. Öles vom kalifornischen Lorbeer (Power u. Lees) 1607. — Gynocardiaöl (Schindelmeiser) 1607.

Harze.

Kino. Konstitution der Kinogerbsäure (White) 33. — Harzbalsam von Pinus Laricio Poiret (Österreichischer Terpentin) (Tschirch u. Schmidt) 166. — Verhalten des Kautschuks gegen Metalle (Weber) 375. — Konstitution der Guttaperchaharze (Weber) 517. — Kopalharz und neues Kino (Heckel u. Schlagdenhauffen) 808. — Mastix (Tschirch und Reutter) 1010. — In carthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze (Tschirch und Reutter) 1010. — Caricari-Elemi (Tschirch u. Reutter) 1011. — Kolophonium (Fahrion) 1011. — Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha etc. (Theilgaard) 1186*. — Guttapercha u. Kaut-

schuk von den Philippinen (Sherman) 1647.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Halogenderivate von Diphenyl u. Dioxydiphenyl (Cain) 376. 728.

Anwendung des Magnesiumamalgams in in der organischen Chemie (Meunier) 376. — Darst. von Monomethyldiaminodiarylmethan-ω-sulfosäuren (Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Geigy) 554*. — B. und Spaltung von Diphenylmethanderivaten (Auwers) 1518.

Tetramethyldiaminophenyloxanthranolderivate (Guyot und Stoehling) 663. — Dibenzalaceton und Triphenylmethan (Baeyer u. Villiger) 885.

Triphenylmethylacetat (Gomberg u. Davis) 95. 518. — Existensfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind (Gomberg) 96. 518. 1647.

Kondensationsprodd. von Aldehyden der Fettreihe mit Phenolen (Lunjak) 1650.

B. von Stilben, Mono-4-methoxystilben u. α-Methylstilben (Hell) 949. — Phenylstilben u. Methylenäther des 3,4-Dioxystilbens (Hell und Wiegandt) 1351. — Arylierte Äthylene und ihre Reduktion zu Arylparaffinen (Klages u. Heilmann) 1351.

Basen.

Amino-u. Aminooxydiphenylamine (Gnehm) 1267. — Konstitution des o-Tolidins (Schultz, Rohde u. Vicari) 1443. — Chlornitro- und Nitroderivate des 4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamins (Reverdin u. Delétra) 1520.

Einw. von Alkoholen auf Tetrasoniumchloride (Winston) 808.

Alkohole.

Herst. von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen (Casella & Co.) 330*. — Substituierte Benzhydrolderivate u. Bromcyanessigester (Goldthwaite) 376. — Derivate des Diphenylendiphenylmethans (Ullmann u. von Wurstemberger) 518.

Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen aus Brommagnesiumdimethylanilin als Vorlesungsversuch (Ehrlich u. Sachs) 378. — Triphenylmethanfarbstoffe (Fischer und Schmidt) 460. — Formel der basischen Triphenylmethanfarbstoffe (von Georgievics) 663; (Kauffmann) 1269. — Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen unter Verwendung von Dimethyl- und Diäthyltoluidin (Casella & Co.) 770*. — Reduktion des Triphenylcarbinols und Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen (Acree) 810. — Basische Di- und Triphenylmethanfarbstoffe (von Braun) 949. — Darst. von roten, basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe (Farbenfabriken) 1115*. — Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe (Baeyer und Villiger) 1147. — o-, m- u. p-Tolyldiphenylcarbinol (Acree) 1214.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels konz. Schwefelsäure (Darst. von Diphenyltolylcarbinol) (Bistrzycki u. Gyr) 951. — Das Stammcarbinol des Rosanilins u. seine Isomeren (Bistrzycki u. Gyr) 1354.

Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure (Liebermann u. Glawe) 664.

Konstitution des Rosanilins und des Pararosanilins (Jennings) 166; (Weil) 1270.

Konstitution der Phtaleïnsalze (Meyer) 1087. — Konstitution des Phenolphtaleïns (Green u. Perkin) 1088. 1443.

Phtalone (Gaebele) 96.

Einw. von Brom auf p-Dioxydiphenylmethan (Zincke u. Krügener) 1147.

Aldehyde und Ketone.

Dynamische Studie der Friedel-Craftsschen Rkk. (Steele) 98. 519. — Kondensation von CCl_4 mit Chlorbenzol mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion (Norris u. Twieg) 283. — Umwandlung des Benzophenons in Triphenylcarbinol (Delange) 284. — Organomagnesiumderivate im Kern dihalogensubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (Bodroux) 519. — Einw. von Phosphorpentasulfid auf Benzophenonoxim (Ciusa) 1011.

Aromatische Ketone (Wieland) 1266. — Reduktion der Ketone (Apitzsch und Metzger) 1519.

Darst. des Dibenzylketons (Apitzsch) 1355. — Einw. von CS_2 und KOH auf Dibenzylketon (Apitzsch) 1443.

p-Nitrodibenzoylmethan (Wieland) 1267. — Einw. nitroser Gase auf 1,3-Diketone (Wieland u. Bloch) 1608.

Stereoisomere Oxime des Dypnons (Henrich u. Wirth) 1011.

Kondensationsprodd. von Dibenzylketon u. Benzaldehyd (Goldschmiedt u. Spitzauer) 167.

Säuren.

Darst. aromatischer Thiosäuren und ihrer Amide (Ulpiani u. Ciancarelli) 1215.

Darst. von Diphenylamindicarbonsäuren (Farbwerke) 412*.

Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen (Geipert) 952.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Desmotropie halogensubstituierter saurer Methylengruppen in der Diketohydrindenreihe (Flatow) 1484.

cis-π-Kampfanate der d- und l-Hydrindamine (Kipping) 379. — Spaltung des d-l-Methylhydrindamins (Tattersall) 379. — Isomere Salze des d- und l-Methylhydrindamins mit d-Chlorkampfersulfosäure (Tattersall) 380. 808. — Anordnung der mit dreiwertigem N-Atom verbundenen Gruppen im Raum (Kipping und Salway) 954. 1445.

Naphtalingruppe.

Reduktion von 2-Nitronaphtalin (Meisenheimer und Witte) 284. — Einw. von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphtalin (Meisenheimer u. Witte) 286. — Elektrochemische Reduktion einiger Nitrokörper der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe (Möller) 461. — α-Naphtylmagnesiumbromid (Acree) 810. — Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlsgg. in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Forch) 1445.

Additionsverbb. des s-Trinitrobenzols mit alkylierten Arylaminen (Hibbert u. Sudborough) 99. — Isomere Aminoamidine der Naphtalinreihe (Meldola, Eyre und Lane) 99. — Darst. von 1,8-Chlornaphtylamin u. dessen Sulfosäuren (Badische) 132*. — Arylsubstituierte β-Naphtylamine und ihre Darst. mittels der Sulfitreaktion (Bucherer u. Stohmann) 1012. — Kondensation von β-Naphtol mit Formaldehyd und NH_3 (Betti) 1522.

Herst. eines echten blauschwarzen Farbstoffs auf der Faser (Oehler) 62*. — Hydroxamsäuren (Angeli, Angelico und Scurti) 288; (Angeli und Angelico) 1204. — Einw. schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbb. (Bucherer) 811. — Diazoaminoverbb. der Aminonaphtolsulfosäuren (Paul) 1149. — Sog. Diazosulfonaphtolsulfosäuren des DRP. 121226 (Bucherer) 1270.

Abhängigkeit der Acidität der mehrkernigen Phenole von ihrer Zus. und Struktur (Raikow) 34. — Oxydation der gemischten Organomagnesiumverbb. Synthese von Phenolen (Bodroux) 519. — Synthese der Benzyl-α- u. β-naphtole und ihre Derivv. (Bakunin, Altieri u. Barberio) 655. — Darst. von 1,4-Monoformylaminonaphtol (Gaess) 769*.

Organomagnesiumderivv. der monobromsubstituierten Phenoläther. Einw. von Kohlensäureanhydrid (Bodroux) 519.

Optische Eigenschaften des Acenaphtens (Billows) 729. — Phenylacenaphtylmethan (Dziewonski und Dotta) 1271.

Darst. eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe (Badische) 234*.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Nitroderivate des Phenanthrenchinons (Schmidt) 34; (Schmidt und Austin) 35; (Schmidt und Kämpf) 36. 37.

Reten aus Abietinsäure (Vesterberg) 288.

o-Fluorenoylbenzoesäure und deren isomere Methylester (Goldschmiedt u. Lipschitz) 167. — 5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron (Liebschütz und Wenzel) 1494.

Einw. von Benzylchlorid auf Naphtol u. sekundäre B. des Anthracens (Barberio) 655. — Nitrierung des Anthracens (Meisenheimer und Connerade) 888.

1,2-Anthrahydrochinon und dessen Überführung in Alizarin (Lagodzinski) 168. Darst. stickstoffhaltiger Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 411*. — β-Substitutionsprodd. des Anthrachinons (Kaufler) 519. — Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Anthrachinon (Haller und Guyot) 814.

Darst. von Nitronitraminen, bezw. Nitraminen der Anthrachinonreihe (Badische) 69*. — Darst. von 1,5- und 1,8-Nitroaminoanthrachinon (Farbenfabriken) 132*. — Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe(n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe (Badische) 230*.

Azo- und Azomethinderivv. des β-Aminoanthrachinons (Kaufler) 289. — Beständige, sich vom α-Aminoanthrachinon ableitende Azofarbstoffe (Lauth) 289. — Darst. von 1,5-, bezw. 1,8-Aminooxyanthrachinon (Farbwerke) 556*.

Konstitution der Chrysophansäure u. des Emodins (Jowett und Potter) 100. — Darst. von Monoamino- und Monoxyanthrachinon und Halogenderivv. derselben (Basler Chem. Fabrik) 328*. — Darst. von Leukooxyanthrachinonen (Farbwerke) 557*. — Darst. von 4-Nitroalizarin-2-alkyläthern (Farbwerke) 1043*. — Darst. von Polyoxyanthrachinonchinolinen (Farbwerke) 1045*. — Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone (Farbenfabriken) 1507*. — Darst. von Acidylderivv. der Rufigallussäurealkyläther (Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering]) 1586*.

Darst. N-haltiger Farbstoffsulfosäuren der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1678*. — Darst. von Kondensationsprodd. aus Anthrachinon-β-sulfosäure und primären aromatischen Aminen (Farbenfabriken)

66*. — Darst. isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse (Iljinsky) 290. — Anthrachinonsulfosäuren (Schmidt) 665; (Dünschmann) 667; (Liebermann und Pleus) 892; (Farbenfabriken) 1043*.

Neue Anthracenfarbstoffe (Friedländer u. Schick) 101. — Darst. von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 238*. — Darst. wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 489*. — Darst. blauer N-haltiger Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 556*. — Darst. von Farbstoffen der Anthracenreihe (Farbwerke) 909*; (Badische) 1382*. — Darst. grüner Farbstoffe der Anthracenreihe (Badische) 1431*. — Darst. N-haltiger Farbkörper der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1677*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Rheïn aus Aloe-Emodin (Oesterle) 168. — Saponine der Samen von Entada scandens (Rosenthaler) 169. — Zuckerkomponenten des Solanins und Convallamarins (Votoček u. Vondráček) 462. — Wirksames Prinzip der Herniaria glabra (Grein). 1215 — Darst. von Benzoylarbutin (Vilmar) 1308*. — Glucosid Robinin (Waliaschko), 1609. — Rhamnoside (Schmidt) 1650. — Rutin der Gartenraute (Ruta graveolens) (Waliaschko) 1651. — Aucubin (Bourquelot u. Hérissey) 1652. Lupeol (Schulze) 1652.

Bitterstoffe.

V. von Methoxyl in Capaloin (v. Küylenstjerna) 291.

Identität der Larixinsäure Stechouses mit Maltol (Peratoner u. Tamburello) 667.

Farbstoffe, natürliche.

Natürliche Farbstoffe (Perkin u. Philipps) 380. 729; (Herzig) 1215; (Werner und Pfeiffer) 1653.

Brasilin u. Hämatoxylin (Herzig u. Pollak) 38. 955; (v. Kostanecki) 520. — Pigmente des Geraniums und anderer Pflanzen (Griffiths) 39. — Brasilin aus Brasileïn (Herzig u. Pollak) 170. — Synthese des Fisetins (v. Kostanecki, Lampe u. Tambor) 1157. — Synthese eines Isomeren des Fisetins (v. Kostanecki u. Kugler) 1156. — Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe (v. Kostanecki u. Tambor) 1158. — Synthese des Quercetins (v. Kostanecki, Lampe u. Tambor) 1355.

Blutfarbstoffe. Hämine, das Dihydrochloridhämin und das Hämatin (Küster) 678. — Einw. von sd. Anilin auf Hämin (Küster) 679. — Blutfarbstoff (Hetper und Marchlewski) 892. — Kohlensäurebindung des Hämoglobins (Bohr) 1014. — Dissociation des Oxyhämoglobins (Henri) 1014. — Geschichte der Entdeckung der chemischen Verwandtschaft von Chlorophyll u. Blutfarbstoff (Marchlewski) 1446.

Flechtenstoffe. Brauner Algenfarbstoff (Phycophäin und Phycoxanthin) (Gaidukow) 667.

Verbindungen unbekannter Konstitution. Ceropten, eine neue organische Verb. (Blasdale) 39.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Ester der Isobrenzschleimsäure (Chavanne) 291. — Furfuranverb. aus Chloracetaldehyd (Plancher u. Albini) 955.

Pyrrolgruppe.

Derivv. des Pyrrols (Angelico u. Calvello) 40. — Umwandlungen der Nitrosopyrrole (Angelico u. Calvello) 1150.

Umwandlung des α-Methylpyrrolidins in α-Methylpyrrol (Testoni u. Mascarelli) 40. α-Methylpyrrolin u. α-N-Dimethylpyrrolin (Mascarelli u. Testoni) 292.

Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf alkylierte Phtalimide (Sachs u. Ludwig) 668.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Phenylierte Cumarone (Stoermer) 170. — Darst. und Reduktion phenylierter Cumarone (Stoermer u. Reuter) 171. — Phosphortribromid als Reduktionsmittel (Stoermer) 171. — Synthesen, Umlagerungen und Aufspaltungen der phenylierten Cumarone u. Cumarane (Stoermer u. Kippe) 172.

Dioxycumaranon (Feuerstein und Brass) 1150. — Kondensationsprodd. des Dioxycumaranons mit Aldehyden (Feuerstein u. Brass) 1151.

Gallorubin (Feuerstein und Brass) 1152.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Indolartige Kondensationsprodd. aus Anethol (Hell u. Cohén) 1153. — Indolartige Kondensationsprodd. aus Äthylisoeugenol (Hell und Bauer) 1154. — Nitroindol (Angelico und Velardi) 1215. — Darst. v. Indol aus Indoxyl (Vorländer u. Apelt) 1271. — Diazoindole (Angeli

u. Angelo) 1356. — Nitrosoindole (Angeli u. Angelico) 1356.
Indolfarbstoffe (Freund) 668.
α-Methylindol (Renz u. Loew) 462.
Konstitution der Indolgruppe im Eiweiſs (Synthese der Skatolcarbonsäure und die Quelle der Kynurensäure (Ellinger) 1610.
Einw. gemischter Organomagnesiumverbb. auf das Phtalimid u. das Phenylphtalmid (Béis) 1446.
Indophtalon (Renz) 1272.
Reduktion des Isatins (Heller) 1216.
Zink-Kalk-Küpe (Binz und Walter) 101; (Bucherer) 669. — Darst. von Indigo in trockenen Stücken (Badische) 331*. 848*. — Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo (Badische) 415*. — Indigoreduktion (Binz und Walter) 463. — Gewinnung von Indigo aus den durch Einw. von Alkaliamiden auf Phenylglycin erhältliche Leukoschmelzen (Farbwerke) 771*. — Darst. von bromiertem Indigo (Farbwerke) 848*. 910*. 1046*. — Fortschritte in der künstlichen Darst. des Indigos (Reissert) 1446. — Reduktion der Bromsubstitutionsprodukte von Indigo (Farbwerke) 67*.

Dibenzopyrrol oder Carbazol.

Carbazole (Delétra u. Ullmann) 1568. — Carbazolreihe (Ullmann) 1570.

Azole.

Ketone mit Acetylenfunktion, Synthese der Pyrazole (Moureu u. Brachin) 892.
Hydrierte Derivv. des 4-Phenylpyrazols und cis-1-Phenyl-trans-2,3-trimethylendicarbonsäure (Buchner und Perkel) 40.
Thiosalipyrin u. Thioresopyrin (Schuyten) 176. — Kondensationsprod. von Indoxylsäure u. Nitrosoantipyrin (Bechhold) 463. — Curtiussches 4-Bis-(3)-methylpyrazolon (Bülow) 588. — o-Aminobenzhydrazid u. Abkömmlinge desselben (Thode) 729. — Theorie der Pseudosäuren (Kauffmann) 1272. — Darst. einer Verb. von 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon mit Butylchloralhydrat (Farbwerke) 1379*.
Untersa. in der Thiopyrin-Reihe (Michaelis) 1218.
Neue Darstellungsweise der Indazylderivv. (Freundler) 176.
Synthese der Isoxazole (Moureu u. Brachin) 43. 1155.
Chromophore Gruppierungen. Methinammonium-Farbstoffe (Rupe und Porai-Koschitz) 102. — Benzimidazole (Fischer und Hess) 177. — Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen (v. Walther und Kefsler) 520. — Benzimidazole und Oxydationsprodd. von Orthodiaminen (Fischer) 892. — Benzimidazole und deren Farbstoffderivv. (Kym) 1273.
Substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodd. (Andreasch u. Zipser) 894.
Einw. von Ammonpersulfat auf Thiobenzamid (v. Walther) 521.
Bild. hydrierter Osotriazole (Euler) 358. — B. von aliphatischen Isonitrosoverbb. u. Osotriazolen aus β-Aminocrotonsäureester (Euler H. u. A.) 669. — Acetyl- und Benzoylabkömmlinge des Hydrazins und ihre Überführung in heterocyklische Verbb. (Stollé) 1273.
1-Phenyl-3.5-dithiourazol (Acree u. Willcox) 669. — Rkk. in der Urazolreihe (Acree) 896. — Darst. v. Phenylurazol aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid (Acree) 956. 1223.
Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbb. (Stollé) 43.

Pyrone und Pyrane.

Dinaphtopyranphenole (Fosse) 780. — B. symmetrischer Diphenylprone durch Einw. von Alkalicarbonaten auf Orthophosphorsäureester der Phenole (Fosse) 1088. — Umwandlung der Phenole in symmetrische Diphenylpyrone u. der Pyrone in Pyrane (Fosse u. Robyn) 1088. — Zwei neue Orthophenoxybenzoesäuren (Fosse u. Robyn) 1088.
Derivv. der Komensäure (Tamburello) 44.
Oxim der Mekonsäure (Peratoner u. Tamburello) 45.
Synthesen des 3,4-Dioxyflavons (Woker, v. Kostanecki u. Tambor) 881. — Synthese der Oxyflavonole (v. Kostanecki u. Lampe) 1155; (v. Kostanecki u. Stoppani) 1275. — Synthese der Dioxyflavonole (v. Kostanecki u. Stoppani) 1159; (Kostanecki u. Ottmann) 1160.
Umwandlung des Diphenylkohlensäureesters in Orthophenoxybenzoesäure und deren Phenylester (Fosse) 1088.
Synthese des Nencki-Sieberschen Resatеins (Bülow u. Sautermeister) 670. — 3-alkylsubstituierte Benzopyranole (Bülow u. Deiglmayr) 1611.
Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden (Liebermann u. Lindenbaum) 1161.
Kupplung der Dinaphtopyrylsalze mit Phenolen (Fosse) 103. — Vereinigg. der Dinaphtopyrylsalze mit aromatischen dialkylierten Aminen (Fosse) 957. — Dinaphtopyranreihe (Fosse) 1612.

Pyridingruppe.

Goldsalze der Pyridinbasen (Oechsner de Coninck) 780. — Verbb. des Pyridins

mit Nitraten zweiwertiger Metalle (Großmann) 1357.
Derivv. des α-Pikolyl- u. α-Pikolylmethylalkins (Löffler) 671. — Einw. des Formaldehyds auf α-Pikolin (Lippert und Richard) 1089. — Kondens. von α- u. γ-Benzylpyridinen mit Formaldehyd Tschitschibabin) 1613.
Thio- u. Selenoderivate von N-Alkylpyridonen u. -lutidonen (Michaelis u. Hölken) 1222.
α- u. γ-Phenylpyridylcarbinole (Tschitschibabin) 1358.
Oxydation von benzylierten u. phenylierten Pyridinen (Tschitschibabin) 1358.
α-α'-Lutidin-β-β'-dicarbonsäure (Mohr u. Schneider) 1358.
Ricinin (Maquenne u. Philippe) 896. 1523.
Einw. von Chloralammoniak auf Dinatriummalonester (Zwerger) 179.
Piperidinharnstoffe (Bouchetal de la Roche) 521. — Ein neuer Fall von Stereomerie bei dem pentavalenten Stickstoff (Aschan) 673.
Neue vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen (König) 814.

Chinolingruppe.

N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin (Freund) 522. — Derivate des α-γ-Dimethylchinolins und des α-γ-α'-Trimethylpyridins (Königs u. Mengel) 1359.
Derivv. des 7-Oxychinolins (Bülow u. Issler) 2 2. — 4-Oxyisocarbostyril (Ulrich) 1523.
Neue Klasse von Farbstoffen aus Chinolin-α-carbonsäuren (Besthorn u. Ibele) 1361. — Chinolyl-γ-acrylsäure u. Chinolyl-α-propionsäure (Königs u. Müller) 1362.
Darst. von zweisäurigen, quartären Ammoniumbasen; Äthylendikairoliniumjodid (Wedekind) 20.
Studien in der Akridinreihe (Fox und Hewitt) 676. 1525. — Synthese einer Oxydihydrobase (Bünzly und Decker) 897. — B. O-freier tertiärer Basen aus Cyklammoniumhydroxyden (Decker u. Hock) 1446.
Darst. von goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen (Anilinfarben etc. Geigy 847*. — Darst. von orangegelben Farbstoffen der Akridinreihe (Badische) 1383*.
Methylierung von ms-Phenylakridin-o-carbonsäure (Decker u. Hock) 1275.

Pflanzenalkaloide.

Synthese des Nikotins (Pictet) 104; (Pictet u. Rotschy) 1277; (Pictet, Crépieux u. Rotschy) 1447. — Spartein (Moureu u. Valeur) 293. 731. — Cytisin (Freund) 522. — Gegenseitige Löslichkeit von Nikotin in W. (Hudson) 589. — Schmelzen von Isopilocarpin mit Atzkali (Jowett) 677. — Strophanthusfrage vom chemischen Standpunkt (Thoms) 1277.
Optische Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ecgonin (Gadamer und Amenomiya) 731. — Darst. von Estern der Alkamine (Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Co.) 1586*.
Bromderivv. von Chinaalkaloiden und die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbb. (Christensen) 179. 1447. — Euchinin und Salicylsäure (Cesaris) 732. — Ein dem Veratrin ähnliches Ptomain (Stüber) 732. — Einw. von Brom auf Strychnin (Martin) 1279. — Jodmethylat-Spaltung in saurer Lsg. (Rabe u. Denham) 1525.
Corydalisalkaloide (Gadamer) 180. — Corybulbin und Isocorybulbin (Bruns) 180. — Kondensationen des Cotarnins u. Hydrastinins mit Ketonen (Liebermann u. Kropf) 590. — Relative Stärke von Alkalihydroxyden u. Ammoniak, wie sie in deren Einw. auf Cotarnin zum Ausdruck kommt (Dobbie, Lauder und Tinkler) 382. 732. — Kenntnis des Cotarnins; Anwendung der Grignardschen Reaktion auf dasselbe (Freund) 382. — Papaveriniumbasen (Decker und Klauser) 817. — Chelidonin (Schlotterbeck und Watkins) 1224.
Digitogensäure und ihre Abbauprodukte (Kiliani und Schweissinger) 1363.
Darst. und Eigenschaften eines Abbauproduktes des Epinephrins (Abel) 677. — Konstitution des Epinephrins (Jowett) 816. 957. - Adrenalin (Pauly) 1526. — Zus. des Yohimbins und seine Beziehung zur Yohimboasäure (Spiegel) 1527.

Azine.

Darst. von Azinderivv. (Kalle & Co.) 414*.
Studien in der Diphenazonreihe (Ullmann und Dieterle) 523. — 3,8-Diaminodiphenazon (Fichter und Dieterle) 1614.
Darst. von Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin (Farbenfabriken) 618*.
Feste Lsgg und Isomorphismus (Padoa) 1257.
Verbb. mit zwei und drei Azinringen (Hinsberg und Schwantes) 182. — Azoxyverbb. (Wohl) 185. — Rk. zwischen Nitrobenzol und Anilin bei Ggw. von Alkali (Wohl) 185. — Diazoaminophenole und Hydroxylaminophenol (Wohl) 186. — Oxydation von substituierten o-Phenylendiaminen (Ullmann u. Mauthner) 293.
Triazine (Wolff und Lindenhayn) 295.
Dihydrotetrazine (Stollé) 187. — Osotetrazine (Stollé) 188.

Eiweisskörper.

Darst. schwefelreicher Spaltungsprodukte aus nativen und denaturierten Eiweiskörpern (Kalle & Co.) 67*. — Fällung der Proteïde durch Alkohol und gewisse andere Reagenzien (Tebb) 104. — Plasteïnogene Substanz (Bayer) 188. — Koagulierende Wirkung autolytischer Organextrakte auf Albumosenlösungen und Milch (Nürnberg) 189. — Spaltung der Hefenukleïnsäure durch Bakterien (Schittenhelm und Schroeter) 189. 1364. — Kolloidale Hohlkörper der Eiweissubstanzen des Zellkerns (Wetzel) 189. — Hydrolyse des Edestins (Abderhalden) 295. — Salmin (Kossel) 296. — Farbrkk. der Proteïde (Cole) 383. — Gewinnung von Eiweiss aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie, insbesondere aus Baumwollsamen (Zink) 416*. — Einw. von Pepsin auf Fibrin (Disdier) 524. — Pflanzeneiweiss (Nagel) 524. — System der einfachsten Eiweiskörper (Kossel u. Dakin) 591. — Percaglobulin (Mörner) 591. — Sogenannte Metallverbb. der Eiweiskörper nach der Theorie der chem. Gleichgewichte (Galeotti) 677. — Albumin (Bellocq) 678. — Irreversible Eiweissfällungen durch Elektrolyte (Pauli) 733. — Angebliche Stickstoffgärung durch Fäulnisbakterien (Oppenheimer) 897. — Spaltung der Gelatine (Levene) 898. 1015. — Monoaminosäuren des Salmins (Abderhalden) 957. — Pepsin-Glutinpepton (Scheermesser) 958. — Wirkung des Schwefels auf Eiweiskörper (Heffter und Hausmann) 1014. — Harneiweiss (Oswald) 1014. — Verteilung des Stickstoffs im Eiweismolekül (Gümbel) 1015. — Oxydation der Hefenukleïnsäure mit Calciumpermanganat (Kutscher und Seemann) 1015. — Unterscheidung verschiedener Eiweissarten mit Hilfe spezifischer Sera (Uhlenhuth) 1160. — Abbauprodukte des „Thymushistons“ (Abderhalden und Rona) 1364. — Abbauprodukte des Elastins (Abderhalden und Schittenhelm) 1364. — Hydrolyse des Kaseïns (Skraup) 1449. — Einw. von 4 %-iger H_2SO_4 auf das Legumin (Prianischnikow) 1528. — Bindung der Purinbasen im Nukleïnsäuremolekül (Burian) 1563. — Nukleoproteïde und ihre Spaltungsprodukte (Foa) 1614.

Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung (Müller) 525. — Verhalten tierischer Leimstoffe gegen Salzlösungen (Sadikoff) 898. — Oxydation des Leims mit Permanganaten (Zickgraf) 1090. — Knorpelglutine (Sadikoff) 1224. — Sehnenglutin (Sadikoff) 1224.

V. Physiologische Chemie.

Anwendung kritischer Erscheinungen in der Biochemie (Vandevelde) 592. — Physiologische Chemie im 1. Halbjahr 1903 (Schulz) 1653.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Abgabe von Wasserdampf durch die Pflanzen und freiwilliges Trocknen derselben (Berthelot) 468.

Aus Pflanzen darstellbare Lecithine (Schulze u. Winterstein) 190. — Phosphorhaltiger Bestandteil der Pflanzensamen (Schulze und Winterstein) 190. — Zur Gruppe der N-freien Extraktstoffe gehörende Pflanzenbestandteile (Schulze) 1571.

Physiologie des süßen Geschmackes (Sternberg) 191. — Kohlehydrate der Gerste und deren Umwandlung während des Keimens in der Praxis (Lindet) 388. — Kleberzellen und Kleberverteilung in Getreidekörnern (Brahm u. Buchwald) 526. — Zus. verschiedener Sorten von Topinamburknollen (Behrend, Wolfs u. Grotowsky) 1572.

Salicylsäure in gewissen Pflanzen der Violaceae, im Ringelkraut, in den Kirschen u. Vogelkirschen (Desmoulière) 958. — V. aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbb. im Pflanzenreich (Kunz-Krause) 1658. — Cyklogallipharsäure, eine neue in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure (Kunz-Krause und Schelle) 1653.

Chinesischer Pflanzentalg (Nash) 1528.

Zus. des fetten Öles von Aspidium spinulosum (Farup) 734. — Aufbewahrung von Oliven von der Ernte bis zur Verarbeitung (Mastbaum) 959. 1280. 1528. — V. von ölführenden Sphäroidzellen bei Flechten (Bachmann) 1016.

Milchsaft von Asclepias syriaca (Marek) 105. 191.

Beziehung zwischen Gluten- und Gesamt-

stickstoffgehalt der verschiedenen Getreidearten (Fleurent) 464. — Gehalt des Malzes an löslichem und koagulierbarem N (Dinklage) 1529. — Roggenpollen und das darin enthaltene Heufiebergift (Kammann) 1529. — Isolierung von Cytoplasmasubstanzen (Nicloux) 1655. — In ungekeimten Pflanzensamen enthaltene N-Verbb. (Schulze u. Castoro) 1656.
Farbenanalyse der Algen (Gaidukov) 1016.
Toxikologie des Fliegenschwammes (Harmsen) 384. — Lecithin u. Schlangengift (Kyes) 1864.
Gerbstoffgehalt der Gerste, des Malzes u. ungehopfter Würzen (Reichard) 1449.
Laktukon (Sperling) 1162.
Proteolytische Enzyme des Malzes (Schidrowitz) 105; (Weis) 885. — V. der Invertase in Pflanzen (Kastle u. Clark) 296. — Enzyme von Monilia candida und einer Milchzuckerhefe (Buchner u. Meisenheimer) 800. — Philothion und B. von H_2S durch die Organextrakte und die albuminoiden Substanzen im allgemeinen (Pozzi-Escot) 387. — Einfl. der Elektrolyte auf die Wrkg. des Invertins (Cole) 386. — Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. Chemische Natur der Oxydasen (Chodat u. Bach) 598. 1572. — Das Enzym Melibiase, sowie vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase (Bau) 734. — Chem. Natur der Diastasen (Pozzi-Escot) 819. — Wrkg. von Malzdiastase auf Kartoffelstärke (Ling) 901. — Existenz einer oxydierend-reduzierend wirkenden Diastase bei Pflanzen (Abelous u. Aloy) 959. — Enzyme in der Zuckerrübe (Stoklasa, Jelinék und Vítek) 1016. — Arnisterin, das Phytosterin der Arnica montana L. (Klobb) 1224. — Einw. des Formaldehyds auf die diastatische Kraft des Malzes (Somló und Lászlóffy) 1365. — Pflanzen, die in ihren Samen ein Ferment enthalten, das Fette in Glycerin und Fettsäuren spaltet (Fokin) 1365. — V. von Amide spaltenden Enzymen bei Pilzen (Stibata) 1529. — Katalytische Eigenschaften des Getreides und der Mehle (Wender und Lewin) 1580. — siehe auch: Katalyse S. VIII.
Guadeloupe-Jaborandiblätter (Holmes) 464. — V. von Hexonbasen in den Knollen der Kartoffel u. Dahlie (Schulze) 526. — Colchicingehalt der Herbstzeitlosesamen (Blau) 899; (Katz) 899. — Alkaloide in Conium maculatum (Farr u. Wright) 1090. — Bestrittenes Vorhandensein eines mydriatischen Alkaloids in Lactuca virosa (Farr u. Wright) 1091. — Toxikologische Unterss. über Morphin (Bakunin und Petitti) 1162.
Anorganische Phosphate in Pflanzensamen und Keimpflanzen (Schulze u. Castoro) 1656.
Substanzen, welche das Öl in den Sesamsamen begleiten (Canzoneri u. Perciabosco) 45. — Chem. Zus. verschiedener Teile des Maiskornes (Hopkins, Smith und East) 106. — Panna-Rhizom (Aspidium Athamanticum) (Altan) 192. — Fetthaltige Früchte, bezw. Samen (Fendler) 192. — Bestandteile des unreifen Johannisbrotes (Rosenthaler) 193. — Heil- u. Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 593. — Bestandteile der Samen von Monodora Myristica Dunal (Thoms) 593. — Chemie der Hagebutte (Wittmann) 820. — Rhabarber (Eijken) 1077. — Korksubstanz (Schmidt) 1572. 1573. — Zus. der inneren Fruchtschale der Kaffeefrucht (Bitto) 1574. — Samen von Rhus glabra (Frankforter und Martini) 1574.

Pflanzenphysiologie.

Wasserabsorption der Samen durch physiologische Einw. bei der Keimung (Manicardi) 1016. — Keimung der Gerste (Nilson) 1224. — Unterss. über die Frage, ob die Keimung der Pflanzensamen mit einer Entw. von freiem N verbunden ist (Castoro) 1530.
Gepflückter und am Stamme getrockneter Tabak (Mohr) 193. — Speicherung der Nitrate in den Pflanzen (Nedokutschaeff) 193. — Transpiration von Eucalyptusblättern (Griffon) 595. — Wanderung und Rückwanderung des Stickstoffs u. der wichtigsten Aschenbestandteile im Blatt u. Stengel von Polygonum Sachalinense (Seissl) 820.
Intramolekulare Atmung der Pflanzen (Nabokich) 194; (Godlewski) 1655. — Veränderungen der Zuckerrübenwurzel bei Aufbewahrung unter Luftabschluſs (Strohmer u. Stift) 595. — Gasaustausch zwischen Atmosphäre und von ihren Wurzeln getrennten und im Dunkel gehaltenen Pflanzen (Berthelot) 1091.
Gewichtszunahme der Pflanzen (Stefanowska) 734. — Einfluſs der Hydroxyl- und Wasserstoffionen auf die Regeneration und das Wachstum der Tubularien (Loeb) 960.
Beziehung zwischen der Lichtintensität u. Assimilationsenergie bei den verschiedenen biologischen Typen angehörenden Pflanzen (Weis) 46. — Rolle des Calciumoxalats in der Ernährung der Pflanzen (Amar) 464. — Wurzelausscheidungen (Prianischnikow) 1656.
B. und Verteilung einiger organischen Substanzen beim Mandarinenbaum (Charabot u. Laloue) 296. 821. — B. von Terpen-

verbb. in chlorophyllhaltigen Organen (Charabot u. Hébert) 820. 960. 1281. — Asparaginbildung (Prianischnikow) 1017.
Einfl. der Natur der äufseren Umgebung auf die org. Zus. der Pflanze (Hébert und Charabot) 46. 388. — Einfluſs der Natur der äufseren Umgebung auf die mineralische Zus. der Pflanze (Hébert u. Truffaut) 387. — Im Bodenwasser gelöstes Kalium und seine Ausnutzung durch die Pflanzen (Schloesing fils) 388.
Vertretbarkeit von metallischen Elementen in Pilzen (Loew) 108. — Einfl. des Terpentinöls auf die Verwandlung der Eiweifsstoffe in den Pflanzen (Leschtsch) 194. — Giftwirkung der Salze des Magnesiums, Strontiums und Bariums auf Pflanzen (Loew) 296; (Bruch) 297. — Entw. einjähriger Fettpflanzen (André) 465. 1091. — Giftwirkung von Säuren und Salzen auf Keimpflanzen (Cameron u. Breazeale) 1449.
Einfl. der Radiumstrahlen auf Entw. und Wachstum der niederen Pilze (Dauphin) 595. — Einfluſs der Lichtfarbe auf das Wachstum der Zuckerrübe (Strohmer u. Stift) 1092. — Wirkung der Radiumstrahlen auf die Keimung und das Wachstum (Koernicke) 1280. — Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Keimung und das Wachstum (Koernicke) 1280.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Einw. von Organextrakten auf Protoplasma (Scott-Macfie) 388.
Physiologischer Jodgehalt der Zelle (Justus) 1281.
Hydroxylionen des Blutes (Höber) 47. — Blutveränderungen nach Eiweifsinjektionen (Moll) 297. — Hämoglobinometrie u. Hämacytometrie des Blutes vom Rochen (Harris) 388. — Hämoglobin- u. Körpergehalt des Blutes der Neugeborenen (Fehrsen) 389. — Differensen der Blutbeschaffenheit in verschiedenen Lebensaltern (Sachs) 389. — Gehalt des Blutplasmas an Serumalbumin, Serumglobulin und Fibrinogen (Lewinski) 465. — Leukocyten und Blutgerinnung (Bayon) 526. — Einfluſs einiger gerinnungshemmender Agensien auf das Vogelplasma (Fuld und Spiro) 821. — Blutgerinnung (Morawitz) 821. 1017; (Loeb) 1281. — B. der Glykuronsäure im Blut (Lépine und Boulud) 1282. — Freies Glycerin im normalen Blut (Mouneyrat) 1282. — V. freier Aminosäuren (Leucin, Tyrosin) im Blut bei akuter Leberatrophie (Neuberg und Richter) 1283. — Blutplättchen u. Blutgerinnung (Bürker) 1450. — Einfluſs der Leberausschaltung auf die Gerinnungsfähigkeit des Blutes (Doyon et Kareff) 1575.
Künstliche Umwandlung von Albumin in Globulin (Moll) 297. — Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie (Arrhenius) 899. — Bindungsverhältnisse bei der Vereinigung von Diphtheriegift u. Antiserum (v. Dungern) 900. — Sterilisierung des gelatinösen Serums (Gley u. Richard) 961. — Mechanismus der Amboseptorwirkung und seine teleologische Bedeutung (Ehrlich) 1283. — Labwirkung des Blutserums (Bang) 1531.
Spezifizität der Antikörperbildung (von Dungern) 1162. — Ursprung der Präzipitine (Kraus u. Levaditi) 1531.
Physikalische Chemie der Agglutinine (Arrhenius) 596. — Spezifität der im Serum des normalen und choleraimmunisierten Pferdes enthaltenen Agglutinine (Hetsch und Lentz) 1163. — Agglutination und Hämolyse der Blutglobuline durch chemische Fällungen (Gengou) 1530.
Sekret der Bürzeldrüsen (Röhmann) 822. — Funktion des Jods in der Schilddrüse (Monéry) 1163. — Schilddrüsenorgan (Chenu und Morel) 1575.
Glykolytische Wirkung der Leber (Hirsch) 47. — Zuckerbildendes Ferment der Leber (Borchardt) 108. — Prozefs der Zuckerbildung in der Leber (Seegen) 195. — Unterss. über die Leber (Brauer) 298. — Einw. gewisser Substanzen auf das Glykogen der Leber (Doyon und Kareff) 597. — Verhalten der Leberzellen in physikalisch-chemischer Beziehung (Petry) 1163. — Glykogengehalt der fötalen Leber und die Jodreaktion des Glykogens (Pflüger) 1575.
Menschliche Blasengalle (Kimura) 1018. — Gallenunterss. nach Phosphor- und Arsenvergiftung (Pilzecker) 1018. — Gallensaure Alkalien der Rindergalle (Tengström) 1093.
V. von Lävulose im Fruchtwasser (Gürber u. Grünbaum) 1365.
Präzipitationserscheinungen des reinen Glykogens (Gatin-Gruzewska) 466.
Verdauung des Kaseïns durch Pepsinsalzsäure und Pankreasfermente (Fischer u. Abderhalden) 298.
Reizwirkung des Ammoniaks auf Skelettmuskeln (Hürthle) 299. — Wirkung des Curare auf die Muskelermüdung (Zottu) 901. — Einw. der Ameisensäure auf das muskuläre System (Clément) 1365. — Einw. der Ameisensäure auf den Organismus (Garrigue) 1451. — V. von Ätherschwefelsäuren, Taurin u. Glycin bei niederen Tieren (Kelly) 1581.

Pigment der Nebennieren (Gessard) 961. — Beziehungen zwischen Nierenchromogen und Tyrosin (Bertrand) 1164.
Osseomucoid (Seifert u. Gies) 48.
Weitere, das „Ureïn" betreffende Tatsachen (Gies) 598. — Harnstoff u. Ureïn (Moor) 680. — Beziehungen der elektrischen Leitfähigkeit des Harns zu dessen chem. Zus. (Long) 735. — Menge des Rhodans im menschlichen Speichel und Harn bei Gesunden und in einigen Krankheitszuständen (Mayer) 824. — Eiweifskörper des Urins bei Nierenkranken und Gesunden (Calvo) 1093. — Milben im Harn (Oudemans) 1225. — Kryogenin (Couraud) 1451.
Menschliches Pankreassekret (Glaessner) 598.
Mineralische Bestandteile der Kuhmilch und ihre Schwankungen im Verlaufe einer Laktationsperiode (Trunz) 399.
Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas (Šimáček) 48. — Die aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten, gärungserregenden Enzyme (Stoklasa) 48. 467. — Prodd. der proteolytischen Wirkung eines in den Zellen der Nieren enthaltenen Enzyms (Dakin) 108. — Ist die Bezeichnung „Hämase" für Blutkatalase gerechtfertigt? (Loew) 108. — Eine zugleich oxydierende u. reduzierende Diastase im tierischen Organismus (Abelous und Aloy) 195. — Verdauungsfermente einiger wirbelloser Tiere (Henry) 195. — Amylokoagulase (Boidin) 196. — Katalasereaktion in physiologischen Flüssigkeiten (Vandevelde u. Leboucq) 196. — Einfluſs der Wasserstoffionen auf die Invertase des Aspergillus niger (Kanitz) 299. — Autolyse (Arnheim) 300. — Antifermente (Kanitz) 302. — Peptonspaltende Fermente des Pankreas u. Darmes (Vernon) 390. — Gleichzeitige Existenz oxydierender u. reduzierender Diastasen in den lebenden Zellen und über die oxydierende Kraft der Reduktasen (Pozzi-Escot) 901. — Alkoh. Gärung im Tierorganismus und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Tiergeweben (Stoklasa, Černý, Jelínek, Šimaček und Vítek) 961. — Enzym der Thymusdrüse (Jones) 1019. — Chem. Konst. der Labdiastasen (Scala) 1019. — Oxydation der Ameisensäure durch das Extrakt tierischer Gewebe in Ggw. von Wasserstoffsuperoxyd (Batelli) 1164. — Arginase (Kossel und Dakin) 1366. — Gehalt verschiedener tierischer Gewebe an Katalase (Batelli u. Stern) 1532. — Erepsin (Nakayama) 1532. — Die Enzyme, namentlich das Chymosin, Chymosinogen und Antichymosin in ihrem Verhalten zu kons. elektrischem Licht (Schmidt-Nielsen) 1532. — Einfluſs der Acidität auf die Enzyme (Petit) 1575. — siehe auch: Katalyse S. VIII.
Tetanusgift und seine Beziehungen zum Antitoxin (Blumenthal) 1094.
Stickstoffgehalt und Löslichkeit stickstoffhaltiger Bestandteile in Pepsinsalzsäure sowohl im frischen wie im präparierten Hammelkot (Beyer) 301. — Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus (Marchlewski) 901.
Absorptionsvermögen der Haut (Schwenkenbecher) 1020. — Chemische Unters. der lymphatischen Organe (Bang) 1533.

Tierphysiologie.

Elektrische Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers (Leduc) 196. — Wirkung chemischer Reize (Bracuning) 1576.
Aufnahme von Eisen durch die menschliche Placenta aus dem maternen Blute (Hofbauer) 301.
Einfl. der Nahrung, Muskelbewegung und Schlaflosigkeit auf die B. von Harnsäure beim Menschen (Sherman) 109. — Abänderung chemischer Eigenart durch partiellen Eiweifsabbau im Körper (Umber) 109. — Der Alkohol als Nahrungsstoff (Rosemann) 301. — Myristinsäure u. Laurinsäure (Meyer) 598. — Säuglingsernährung (Finkelstein) 1533. — Ernährung u. Verdauung der Bienenmotte (Gableria mellonella) (Lieber und Metalnikow) 1576. — Ausnutzung einer proteïn- und fettreichen, bezw. -armen Kost beim Menschen (König) 1657.
Aufnahme und Verbrauch von Sauerstoff bei Änderung seines Partialdruckes in der Alveolarluft (Durig) 390.
Veränderung des Blutes im Hochgebirge (Foà) 196. — Oxydation der Glucose im Blut (Jolly) 197. — Spektroskopische Unters. des Blutes (Janssen) 302. — Prüfung der Hypothesen, die aufgestellt sind, um das Hyperglobulin im Hochgebirge zu erklären (Foà) 467. — Verh. der Eiweifskörper des Blutplasmas bei experimentellen Infektionen (Langstein und Mayer) 468. — Schwankungen der Alkalität des Blutes auf dem Gipfel des Monte Rosa (Galeotti) 598. — Spezifische Erythrolyse (Quinan) 822. — Quantitative Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins (Bohr) 902. — Sauerstoffaufnahme des genuinen Blutfarbstoffs und des aus dem Blute dargestellten Hämoglobins (Bohr) 902. — Einfl. der Kohlensäurespannung auf die Sauerstoffaufnahme im Blute (Bohr Hasselbalch und Krogh) 962. — Ionen-

permeabilität bei Blutkörperchen (Höber) 1577. — Resorption und Kataphorese (Höber) 1577. — Innervation der Lungenblutgefäße u. Wirkung des Suprarenalextrakts (Brodie u. Dixon) 1658. — Injektion von Natronlauge in den Blutkreislauf (Hougardy) 1658.
Übergang des Nahrungsfettes in die Milch (Gogitidse) 682.
Einw. von Chinasäure auf die Ausscheidung der Harnsäure u. Hippursäure (Hupfer) 302. — Möglichkeit einer Steigerung der Harnsäureausscheidung bei Katzen durch Einfuhr reiner Harnsäure per os (Kanger) 302. — Resorptions- u. Ausscheidungsverhältnisse einiger Guajakolderivate (Knapp und Suter) 391. — Eiweißausscheidung durch die Galle (Gürber und Hallauer) 683. — Einfluß des alkalischen Mineralwassers auf Stickstoff- und Harnsäureausscheidung (Gilardoni) 823. — Ausscheidung des Phlorhidzins (Yokota) 1020. — Einw. der Säuren auf die Gallensekretion (Fleig) 1451. — Gallensekretion. Wrkg. des Chlorals (Falloise) 1452. — Ursprung der Laktose (Porcher) 1451. 1533; (Porcher und Commandeur) 1533.
Best. des intraorganischen Verbrennungswertes in der Parotis des Rindes während der Ruhe u. Tätigkeit (Moussu u. Tissot) 599. — Oxydation und Reduktion im tierischen Organismus und die giftige Wirkung kräftig oxydierender u. reduzierender Substanzen (Kastle u. Elvove) 1094. — Mechanismus der Sauerstoffversorgung des Körpers (Loewy u. Zuntz) 1452.
Peptische und tryptische Verdauung der Eiweißkörper (Lawrow) 197. — Chlorausscheidung im Harn u. ihre Beziehung zur Verdauung (Müller u. Saxl) 302. — Theorie der Säurebildung in der Magenschleimhaut (Schwarz) 468. — Trypsinverdauung (Weiß) 599. — Antitoxinbildung bei Autolyse (Blum) 823. — Endprodd. der Pankreasselbstverdauung (Kutscher u. Lohmann) 1366. — Einfluß des Morphins auf die Fortbewegung des festen Magendarminhaltes hungernder Kaninchen (Krylow) 1578. — Intracelluläre Verdauung (Metalnikow) 1578.
Eiweißstoffwechsel (Hawk) 48. — B. von Harnsäure bei den Vögeln (Milroy) 110. — Kenntnis der sauren Dyskrasie (Salzsäure) (Desgrez u. Adler) 197. — Einfl. der Nahrungsaufnahme auf die Ausscheidung der Harnsäure (Pfeil) 197. — Vergiftung durch Bariumsalze (Santi) 198. — Stoffwechselversuch bei Gicht (Soetbeer) 198. — Einfl. der Nahrungsaufnahme auf die Ausscheidung der Harnsäure bei Arthritis urica (Soetbeer) 198. — Herkunft der schwefelhaltigen Stoffwechselprodd. im tierischen Organismus (Wohlgemuth) 198. — Zuckerzerstörung im Tierkörper durch Fermentwirkung (Glykolyse) (Arnheim und Rosenheim) 303. — Verhalten des Sabinols im Tierkörper (Fromm u. Clemens) 303; (Fromm) 1095. — Verbleib des Morphins im tierischen Organismus (Totze) 304. — Einw. der Schleimdrüsen auf den Stoffwechsel (Malcolm) 392. — Die durch intraperitoneale Adrenalininjektion verursachte Verzögerung der Resorption von in den Magen eingeführten Giften (Exner) 393. — Resorptionswege des Eisens beim Kaninchen (Tartakowsky) 468. — Schicksal des Cystins im Tierkörper (Blum) 469. — Schicksal der Monaminosäuren im Tierkörper (Stolte) 469. — Indolbildung beim hungernden Kaninchen (Rosenfeld) 470. — Stoffwechselversuche mit den Endprodd. peptischer und tryptischer Eiweißverdauung (Lesser) 683. — Zers. stickstoffhaltiger Substanz bei Ascaris (Weinland) 683. — Verhalten des Kohlenoxyds im Organismus (Giacosa) 735. — Einfluß von Rhodanverbb. auf den Stoffwechsel (Mayer) 824. — Acetongehalt der Organe an Coma diabeticum Verstorbener. Theorie des Acetonstoffwechsels (Geelmuyden) 1020. — Verhalten des Körpereiweißes im Hunger (Abderhalden, Bergell u. Dörpinghaus) 1021. — Mechanismus der Zuckerbildung des hepatischen Glykogens (Cavazanni) 1021. — Umwandlung des Adenins im tierischen Organismus (Nicolaier) 1366. — Peritoneale Absorption des Propeptons beim Hund (Nolf) 1458. — Resorption und Assimilation des Eisens (Tartakowsky) 1458. — Desamidierung im Tierkörper (Lang) 1534. — B. von Zucker aus Leucin (Halsey) 1658. — Indestinale Absorption des Propeptons beim Hund (Nolf) 1658.
Einw. der Kastration auf den Phosphorgehalt des weiblichen Organismus (Heymann) 1095.
Einw. von Purgativsalzen auf Kaninchen und die Gegenwrkg. durch Calcium (Mac Callum) 49. — Zus. u. Energiewert des Fleischkotes (Frentzel u. Schreuer) 199. — Wirkung des Nebennierenextraktes (Kahn) 200. — Gewöhnungsversuche mit Codeïn (Bouma) 393. — Verhalten des Morphins im Organismus (Cloetta) 393. — Einw. verschiedener Alkohole auf die Entwicklung der Seeigel (Führer) 470. — Physiol. Wirkung und Gegengifte der Colubriden- und Viperidengifte (Rogers) 470. — Kumulative Wirkung der Digitaliskörper (Fraenkel) 471. — Digitalis und Herzarbeit (Gottlieb und Magnus) 471. —

Beeinflussung des Koronarkreislaufs durch einige Gifte (Loeb) 471. — Einw. der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen auf tierische Mikroben und Insekten (Berthelot) 527. — Chemische Konstitution des Morphins in ihrer Beziehung zur Wirkung (Bergell und Pschorr) 599. — Einfl. von Veratrin u. Glycerin auf die Zuckungskurve funktionell verschiedener Muskeln (Gregor) 599. — Wirkung des Anethols auf den Organismus (Varenne, Roussel und Godefroy) 599. — 1,3-Dimethylxanthin u. seine diuretische Wirkung beim gesunden Menschen (Dreser) 1454. — Einfluſs verschiedener Salze auf den Tonus der Skelettmuskeln (Zoethout) 1659. — Einfluſs verschiedener Elektrolyte auf den Tonus der Skelettmuskeln (Zoethout) 1659. — Produktion von Kontakterregbarkeit ohne Ausfällung der Kalksalze (Zoethout) 1659. — Lokale Applikation der Lagg. von Purgativsalzen auf die Peritonealoberfläche des Darmes (Mc Callum) 1660. — Intravaskulare Injektion von Salzen und von Nucleoproteïden (Mc William, Mackie u. Murray) 1660. — Wirkungen der Bestandteile von Ringers Zirkulationsflüssigkeit auf den glatten Muskel von Rana tigrina (Row) 1660.

Wirkung der Radiumstrahlen (Schwarz) 304. — Einw. der X-Strahlen auf tierische Gewebe (Lépine und Boulud) 527. — Wirkung des Radiums auf die verschiedenen Gewebe (Danysz) 599. — Einw. der Radiumstrahlen auf die Kolloide, das Hämoglobin, die Fermente und roten Blutkörperchen (Henri u. Mayer) 1092. — Einfluſs der Radiumstrahlen auf die Giftigkeit des Schlangengiftes (Phisalix) 1093. — Wirkung der Radiumstrahlen auf einige niedere tierische Lebewesen (Willcock) 1660.

Entstehung von Vergiftungen, insbesondere der Phosphorvergiftung (Lewin) 962. — Widerstandskraft der Ratten gegen Arsenikvergiftung (Bordas) 1455.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Energieverbrauch im Leben der Mikroorganismen (Rubner) 305. — Darst. u. Gebrauch der Kollodiumsäckchen (Gorsline) 736. — Keimdichtheit von Kieselgur- u. Porzellanfiltern (Pfuhl) 1284. — Bakteriologie (Wehmer) 1578.

Einfluſs von Alkohol auf die an verschiedenen Brauerei- u. Brennereimaterialien sich vorfindenden Organismen, sowie Beschreibung einer gegen Alkohol sehr widerstandsfähigen neuen Pediokokkusart (Sollied) 600. — Assimilation der Alkohole u. Aldehyde durch Sterigmatocystis nigra (Coupin) 824.

Methangärung und das dieselbe hervorrufende Ferment (Mazé) 200. — Vermeintliche alkoh. Gärung durch tierische Gewebe (Batelli) 201. — Einfluſs starker Salzlsgg. auf die Gärkraft u. Gärenergie (Vandevelde) 527. — Quantitative Best. der Hefenernte aus der Stickstoffaufnahme der Hefe und die Beziehung zwischen Alkoholbildung und Stickstoffaufnahme (Van Hest) 601. — Die chemischen Vorgänge bei der alkoh. Gärung (Buchner u. Meisenheimer) 684. — Bakterienkerne (Rayman u. Kruis) 786. — Rationelle Gärung in Destillierbetrieben (Alliot) 825. — Trennung der Wasserstoff- und Methangärung der Zellulose (Omelianski) 825. — Einw. der Strahlen des phosphoreszierenden Schwefelcalciums auf die Milchsäuregärung (Richet) 968. — Gärungsprobleme (Long) 1021. — Einfluſs verschiedener Milchsäurebacillenarten und einer Essigsäurebakterienart auf die Gärung der Hefe in Getreidemaische (Henneberg) 1022. 1578. — Fruchtätherbildung bei der alkoh. Gärung (Bokorny) 1284. — Einw. der Oxydationsmittel auf die industrielle Gärung (Alliot u. Gimel) 1421. — Verhalten der Eiweiſsstoffe bei der alkoh. Gärung (Iwanoff) 1661. — B. von H_2S bei der alkoh. Gärung (Pozzi-Escot) 1661.

Hefe (Van Hest) 394. — Wilde Hefen (Van Hest) 395. — Behandlung obergäriger Deckenhefen (Van Hest) 395. — Differenzierung einzelner Hefearten mittels der Agglutination (Schütze) 787. — Hefekatalase (Wender) 1284. — Lebensdauer getrockneter Hefe (Will) 1578. — Nachweis von Bierhefe in Preſshefe (Lindner) 1579. — Hefe aus dem Zuckerrohr von Nicaragua (Pozzi-Escot) 1661.

Sulfatreduktion durch Bakterien (Van Delden) 305. — Katalasen in Bakterienfil-

traten (Löwenstein) 306. — Best. der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe (Bergsten) 601; (Lindner) 601. — Zwei neue fluoreszierende Denitrifikationsbakterien (Christensen) 601. — Zers. der Ameisensäure durch Mikroben (Omelianski) 684. — Formol als Mittel zur Erforschung der Gelatineverflüssigung durch die Mikroben (Mavrojannis) 737. — Absterben von Bakterien beim Kochen unter erniedrigtem Druck (Schut) 737. — Einfluß hoher Drucke auf Mikroorganismen (Chlopin u. Tammann) 738. — Ursprung, Natur u. Eigenschaften löslicher aktiver, im Laufe einer Infektion entstehender Prodd. (Charrin) 1022. — Wachstum von Bakterien in Salzlsgg. von hoher Konzentration (Lewandowskij) 1096. — Reduktionserscheinungen erzeugt durch Mikroben (Beijerinck) 1579.

Mikroorganismen des schwedischen Güterkäses (Troili-Petersson) 306. — Wesen der Agglutination u. Methode, die Agglutination schnell zu beobachten (Asakawa) 738. — Neue in Butter Aroma bildende Bakterien (Sewerin) 825. — Eisenbakterien in ihrer Beziehung zu den therapeutisch verwendeten natürlichen Eisenwässern (Adler) 826. — V. der streng anaeroben Buttersäurebacillen und über andere Anaerobenarten bei Hartkäsen (Freudenreich) 826; (Rodella) 1421. — Mikroorganismen u. Zers. des gekochten Reises (Kita) 826. — V. u. Nachweis von intrazellulären Toxinen (Mc Fadyen) 1096.

Reinkulturen von Diatomeen (Richter) 201. — Bacterium lactis aërogenes in der Milch (Dominikiewicz) 528. — Schwer zugängliche, in der Leibessubstanz enthaltene, Stoffwechselprodd. des Milzbrandbacillus (Pfersdorff) 528. — Physiologische Bakterienflora des Darmkanals (Ballner) 685. — Eine Art des Bacillus pyocyaneus (de Boungne) 738. — Stickstoffassimilation durch den Bacillus ellenbachensis α. Caron (Jacobitz) 739. — Hämolysin der Streptokokken (Schlesinger) 739. — Bacterium coli (Totsuka) 739. — Bacillus der Düsseldorfer Fleischvergiftung u. die verwandten Bakterien der Paratyphusgruppe (Trautmann) 739. — Kultur des Black rot (Viala u. Pacottet) 740. — Physiologie des Bacillus prodigiosus (Samkow) 826. — Darst. von Acetylmethylcarbinol durch Bakterien der Gruppe Bacillus mesentericus (Desmots) 968. — In Kamerun auf Theobroma cacao beobachtete Pilze (Appel u. Strunk) 1023. — Sauerkrautgärung (Butjagin) 1023. — Biologie der Käseanaeroben (Rodella) 1023. — Fortbestehen des Meltaus des Weinstocks (de Istvanffy) 1097. — Bakterieller Ursprung von pflanzlichem Gummi (Smith) 1284. — Bakterien, welche sich im Dunkeln mit CO_2 als Kohlenstoffquelle ernähren können (Beijerinck) 1421. — Stoffwechselprodd. des Bac. lact. aërogenes (Schroeder) 1422. — Biologie von Sterigmotocystis versicolor (Coupin u. Friedel) 1662.

Chemische Desinfektionsmittel (Schumburg) 740.

Beisversuche gegen Hirsebrand (Hecke) 201. — Zerstörung der Wintereier der Phylloxera durch Lysol (Cantin) 601. — Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lsgg. (Ellrodt) 827. — Chemische u. physikalische Eigenschaften des sogen. „Mad-Stone“ (White) 968. — Vernichtung von Wurzelbrand der Zuckerrübe im Erdboden (Bubák) 1657.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Beurteilung des Tränkwassers vom Standpunkte der Physiologie u. Hygiene der Haussäugetiere (Kasparek) 110. — Sodawässer der Kriegsschiffe (Belli) 740. — Mechanismus der biologischen Selbstreinigung des Eises (Abba) 741. — Erdbestattung vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege (Matthes) 741. — V. von Crenothrix polyspora in Brunnenwässern (Beythien, Hempel u. Kraft) 1023. — Wasserreinigung (Toplis) 1164.

Reduktion von Nitraten im Kanalwasser (Letts, Blake u. Totton) 963. — Unterss. an einem Rieselfeld (Fraenkel) 1366. — s. auch: Wasserreinigung S. LII.

Darst. einer Mischung von gebranntem Gips mit fein verteiltem Harz, Schwefel oder dgl. leicht schmelzbaren Stoffen (Mack) 416*. — Creolin, seine Analyse u. Darst. (Baroni) 472. — Formaldehydentwickler zur Verdampfung einer Kerze von Paraformaldehyd (Johnson) 558*. — „Montanin“, ein neues Desinfektionsmittel (Lindner u. Mathes) 686. — Form-

aldehyddesinfektion, speziell von Uniformen (Jörgensen) 741.
Ersatz der Bleiweifsanstriche durch Zinkweifsanstriche (Breton) 201. — Chloroform als Gegenmittel nach Einatmung nitroser Dämpfe (Seyfferth) 472. — Benzol bei Leuchtgasvergiftungen (Staehelin) 1024. — Eine durch Genufs von Pferdefleisch veranlafste Massenvergiftung (v. Drigalski) 1367.
Nahrungs- u. Genufsmittel (Utz) 1164. — Nahrungsmittelchemie im 2. Vierteljahr 1903 (Rühle) 1662. — Chemische Zus. gekochter Pflanzennahrung (Williams) 1225. — Organisch gebundene SO_3 in Nahrungsmitteln (Farnsteiner) 1662. — Zustand des Phosphors in gewissen Nahrungsmitteln und tierischen Nebenprodd. (Hart u. Andrews) 395. — Kalk- u. Eisengehalt unserer Nahrung (v. Bunge) 686.
Ernährungshygiene. Die Milch (Timeus) 202. — Halt- und kochbare Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb (Beraegan) 334. — Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd (Renard) 396. — Konservierungsmittel für Milchproben zur Analyse (Lindet) 686. — Gehalt der frisch gemolkenen Milch an Bakterien (Lux) 687. — Milchkonservierung und Milchrahm mit Tuberkelbacillen (Marpmann) 687. — Rkk. des oxydierenden Enzyms der Kuh- u. Frauenmilch (Rullmann) 827. — Zus. der Milch in Nordengland (Collins) 828. — Milch von Padua (Rossi) 1024. — Hygienische Folge des Erhitzens der Milch (Bernstein) 1025. — Milchpulver oder Kaseïn? (Knoch) 1097. — Gerinnung der Milch (Loevenhart) 1097; (Utz) 1367. — Löslichkeit des Milchpulvers u. seine volkswirtschaftliche Bedeutung (Riegel) 1097. — Trocknen u. Konservieren von Milch (Hatmaker) 1117*. — Einfluſs einiger Substanzen auf Milchgerinnung (Bokorny) 1165. — Ziegenmilch (Buttenberg und Tetzner) 1165. — Beziehung zwischen Temperatur u. konservierender Fähigkeit der Milch (Conn) 1165. — Einw. von Formaldehyd auf die Milch (Trillat) 1165. — Milch und ihre Erzeugnisse (Weigmann, Hoeft u. Gruber) 1165.
Wie behandelt man am zweckmäfsigsten die Milch in der Margarinefabrikation? (Pick) 110. — Herst. keimfreier Butter (Thiessen) 334*. — Pilze in der Margarine (Zoffmann) 397. — Natriumfluorid zur Konservierung der Butter (Jean) 472. — Bräunen und Schäumen von Naturbutter u. Margarine beim Braten (Pollatschek) 741. — Anwendung von fl. Kulturen von Milchfermenten bei der Säuerung von Rahm (Fascetti) 1025. — Speisefette (Juckenack und Pasternack) 1025. — Erhaltung der Qualität einer Butter (Rogers) 1367.
Kakaobutterersatz (Ulzer) 111. — Zus. des Leinöles u. Best. der gesättigten Fettsäuren (Fahrion) 306. — Indische Öle (Lewkowitsch) 806. — Lebertran und seine Fälschungsmittel (Mann) 307. — Relative innere Reibung von Speisefetten u. fetten Ölen (Pleifsner) 828. — Algerische Olivenöle (Dugast) 964. — Eigenschaften des Olivenöls, das zur Herst. von geräucherten Sprottkonserven gedient hat (Henseval u. Deny) 964. — Olivenöl und seine Surrogate (Funaro) 1368. — V. von Flohmenschmalz mit hoher Jodzahl (Richardson) 1585.
Chem. Veränderungen beim Käsereifungsprozefs (Van Slyke und Hart) 472. — Labenzym als Ursache der chem. Umwandlungen der Proteïde von Milch u. Käse (Van Slyke, Harding u. Hart) 529. — Käsebereitung mit pasteurisierter Milch (Fascetti) 1027. — Chem. Veränderungen beim Sauerwerden der Milch und ihre Beziehungen zum Bauernkäse (Van Slyke u. Hart) 1668.
Herst. eines Eiweifspräparates aus Vogeleiern (Laves) 334*. — Altersprozefs der Teigwaren (Jaeckle) 1664.
Sarcinakrankheit des Bieres u. ihre Erreger (Claussen) 1028.
Chem. Eigenschaften der Weine von mit Meltau befallenen Weinstöcken (Manceau) 307. — Ferment des schal gewordenen oder umgeschlagenen Weines (Laborde) 687. — Wirkung des Pfropfens des Weinstocks (Daniel u. Laurent) 965. — Cerignolaweine (Bucci) 1028. 1368. — Nafiol (Haas) 1368. — Laktocolle (Haas) 1368. — 1903er Moste und ihre Entw. (Aschoff) 1166.
Haltbarmachung von Fleisch in rohem Zustande (Emmerich) 333*. — Geflügel als Nahrungsmittel (Milner) 1166. — Xanthinkörper der Hefenextrakte (Micko) 1166. — Zus. einiger neuen Speisenwürzen (Graff) 1535.
Neues Konservierungsmittel für Fruchtsäfte „Werderol“ (Otto u. Tolmacz) 829. — Chemische Unters. im Handel vorkommender Konservierungsmittel für Fleisch u. Fleischwaren (Polenske) 903.
Konservierung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels CO_2 unter Druck (Herzfeld) 334*. — Zuckergehalt in Erbsenkonserven (Schwarz u. Riechen) 1665.
Gefärbte Hülsenfrüchte (Lendrich) 529.
Darst. eines von Eiweifs- und Pektinstoffen freien Extraktes aus Kaffee, Thee, Mate, Kakao, Kola, Chinarinde, Waldmeister etc. (Graf) 772*. — Kaffeïn-

gehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses (Katz) 829.
Gewicht eines möglichst nährstoffreichen Getreidemehles (Konstanti) 333*. — Darst. von Kleber in unveränderter Form (Willens) 334*. — Weizen und Weizenmehle (Kosutány) 530. — Die Wicken im Getreidemehl und in der menschlichen Nahrung (Scala) 530. — Bakteriologie der Mehlteiggärung und Sauerteiggärung (Levy) 1098. — Getreide u. Gerste von Madagaskar (Balland) 1535. — Als Nahrungsmittel verwendetes Palmenmark von Madagaskar (Gallerand) 1665.
Rechtsdrehende Körper im Tannenhonig (Haenle u. Schols) 202.
Einige Gewürze aus den französischen Kolonien (Balland) 111. — Javavanille (Greshoff) 203. — Verfälschungen von Macis, Safran etc. (Nestler) 203. — Russischer Safran (Tichomirow) 308. — Sandgehalt des Paprika (Windisch) 742. — Unters. von Handelspfeffer (Gladhill) 1098. — Gewürze u. deren Verfälschung) (Rühle) 1665.
Schädlichkeit des unreifen Obstes (Otto u. Kinzel) 203.
Fruchtsäfte u. Marmeladen (Beythien) 473.
Cigaretten- u. Pfeifenrauch (Habermann) 204. — Entgiftung des Tabakrauches (Thoms) 680. — Versuche, die durstlöschende Wrkg. einiger alkal. Tafelwässer u. des Wiener Hochquellenwassers festzustellen (Kryž) 829. — Nikotingehalt des fermentierten Tabaks (Anselmino) 1368. — Analyse zweier japanischer Tabaksorten (Lehmann u. Tobata) 1536. — Cerealische Nahrungsmittel (Gudemann) 1226. — Beurteilung von Natureis (Klostermann) 1665.
Fälschungen in Belgien 1536.

VIII. Medizinische Chemie.

Pigmentbildung u. Organisation, speziell in einem extraduralen Hämatom (Milner) 397. — Einfl. des Tannins u. Morphins auf die Resorption physiologischer Kochsalzlsg. im Dünndarm (Biberfeld) 398. — Cerebrospinalflüssigkeit bei Kopfwassersucht (Coriat) 398. — Verteilung des Stickstoffs im Harne bei einem Falle von Phosphorvergiftung nebst vergleichende Beobachtungen über einige neuere Methoden der Harnstoffbest. (v. Jaksch) 398. — Phlorhidsindiurese (Loewi) 398. — Konstitution des Diphtheriegiftes (Madsen) 904. — Milchweißer Ascites bei Carcinom (Wolff) 904. — Hausepidemie von fieberhaftem Brechdurchfall, verursacht durch Kapselbacillus (Bacillus interiditis mucosus) (Gaffky) 1285. — Pestgift (Kolle) 1285. — Knochenverhärtung in der Schilddrüse (Monéry) 1285. — Reinigung des Ricins und des Diphtherieantitoxins (Brieger) 1286. — Diffusibles Alkali und Alkalispannung des Blutes in Krankheiten (Brandenburg) 1369. — Einw. der Metalle im kolloidalen Zustand und der künstlichen Oxydasen auf die Entwicklung der Infektionskrankheiten (Robin und Bardet) 1370.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Warenkunde (Pharmakognosie) (Hanausek) 830. — Pharmazeutische Präparate (Kassner) 1666. — Fortschritte u. Neuheiten der pharmazeutischen Industrie (Lüders) 1580. — Darst. pharmazeutisch-chemischer Präparate (Mai) 602. — Asche gewisser Drogen (Umney) 308. — Pharmazie der Kamillenblüte (Greenish) 308. — Alkoholische Tinkturen stark wirkender Drogen (Schmitt) 602. 1167. — Alkaliseifen in wss. Lsg. (Lami) 830. — Nachweis von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten (Eschbaum) 1286.
Neue Arzneimittel 204. 309. 531. 602. 830. 1167. 1286. 1580. — Theecigaretten (Netolitzky) 205. — Darst. des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des Blutegels (Sachsse) 333*. 1310*. — Fucol, ein Lebertranersatz (Norrenberg) 531. —

Anästhesin (Ammelburg) 602. — Darst. eines hochkonz. Eisenalbuminats (Sicco, med.-chem. Institut F. G. Sauer) 1048*. — Darst. eines wohlschmeckenden, pulverförmigen Ricinusölpräparates (Winternitz) 1116*. — Hetol (zimtsaures Natrium) (Reinhardt) 1167. — Floricin, ein mit Mineralölen mischbares Produkt aus Ricinusöl (Fendler) 1287.

Cocablätter (Hartwich) 205. — Curaçaoaloe (Van Itallie) 205. — Jodeisenlebertran (Guldensteeden-Egeling) 223. — Knochenteer (Ol. cornu cervi seu animale foetidum) (Hirschsohn) 308. — Verfälschung von Asa foetida (Weis) 308. — Hydrargyrum carbolicum (Hirschsohn) 309. — Liquor Ferri subacetici (Langkopf) 309. — Identitätsnachweis organ. Arzneimittel gestützt auf die Immediatanalyse (Kollo) 310. 1287. — Antipyrinum Coffeïnocitricum und die Additamenta (Lochmann) 531. — Quantitative Bestst. von Atropin, Blausäure u. Schwefelwasserstoff im Rauche von Strammoniumzigaretten (Hirn) 532. — Eisenjodürsirup und -pillen und Best. des Eisenjodürgehaltes derselben (Matolcsy) 582. — Löslichkeit einiger Harzbalsame in gewissen Lösungsmitteln (Weigel) 532. — Eisenammonium- u. Eisennatriumcitrat zum subkutanen Gebrauch (Baroni) 602. — Hydrargyrum oxycyanatum (Holdermann) 831. — Kollodiumwolle des D. A. B. (Jene) 831. — Rhizom von Hydrastis canadensis (Astolfoni) 1166. — Piperaceendrogen (Wangerin) 1167. — Darst. nahezu geschmackloser organischer Jodpräparate (Aktien-Ges. f. Anilinf.) 1235*. — Darst. trockner pulverförmiger Jod- u. Bromöle (Winternitz) 1310*. — Hypodermische Injektionen. — Das Fe in der Hypodermotherapie (Baroni) 1581. — Identitätsrk. für Extractum Quebracho fluidum (Firbas) 1581. — Oxymethylanthrachinondrogen und ihre Wertbest. (Tschirch) 1666.

X. Agrikulturchemie.

Agrikulturchemie (Stutzer) 831. — Agrikulturchemische Mitteilungen (Tollens) 532. — Krankheiten der Zuckerrübe u. des Getreides in Böhmen im Jahre 1902 (Bubák) 206. — Anatomische Analyse der durch saure Gase beschädigten Pflanzen (Sorauer) 688.

Einfl. des Wassergehalts des Bodens auf die Ernten u. die Ausbildung verschiedener Getreidevarietäten (v. Seelhorst u. Freckmann) 206.

Einfl. eines verschieden grofsen Bodenvolumens auf den Ertrag und die Zus. der Pflanzen (Lemmermann) 206. — Kalkreiche, natürliche Vorkommnisse der Provinz Brandenburg (Ulbricht) 310. — Salzgehalt des Erdbodens u. sein Einfl. auf das Wachstum des Getreides (Peglion) 533. — Einfluſs der Feuchtigkeit des Bodens auf die chemische Zus. gewisser Pflanzenteile (Widtsoe) 533. — Verteilung des Kaliums in der gepflügten Ackererde (Dumont) 689. — Best. der Zahl der Mikroorganismen im Boden (Thiele) 831. — Ackerland von Padua (Ongaro) 1098. — Wasser- und Bodenverhältnisse von Grado u. des benachbarten Küstengebietes (Papez) 1455. — B. von HNO_3 und Nitrifikation als chem. Prozeſs im Kulturboden (Sestini) 1499. — Bodenbakteriologische und bodenchemische Studien aus dem Versuchsfelde (Wohltmann, Fischer und Schneider) 1614. — Bakterielle Bodenunters. in ihrer Bedeutung für die Feststellung der Bodenfruchtbarkeit (Ehrenberg) 1615. — Das Leben der Humuspilze und die chem. Erscheinungen bei der Humusbildung (Koning) 1615.

Perchlorat in Chilesalpeter (Sjollema) 206. 535; (Verweij) 206. — Nachwirkung einer Bodenimpfung zu Schmetterlingsblütlern auf andere Kulturgewächse (Nobbe u. Richter) 207. — Einfl. des im Kulturboden vorhandenen, assimilierbaren Stickstoffs auf die Aktion der Knöllchenbakterien (Nobbe u. Richter) 207. — Düngewert verschiedener Stickstoffdünger, mit besonderer Rücksicht auf Gründünger u. Stallmistdünger (von 'Sigmond) 207. — Düngungserfahrungen auf einer Schwarzerde (v. Wiener) 533. — Tabakdüngungsverss. (Lehmann und Tobata) 534. — Einfluſs der Kalkung u. Mergelung auf die Erträge an Serradella (Ulbricht) 534. — Eisenaufnahme von Spinat bei Düngung mit Eisensalzen (v. Czadek) 832. — Einfl. der vom Boden ausgehenden Kohlensäure auf die Vegetation (Demoussy) 832. — Flachsprüfungen (Herzberg) 832. — Düngungsverss. und Anbaumethoden (Bauer) 1099. —

Gips als ammoniakbindende Substanz bei der Verrottung des Stallmistes (Sewerin) 1099. — Einfluß des Betains u. der Amine auf die Vegetation der Zuckerrübe (Andrlik u. Stanek) 1455. — Einfluß des Kalkens und Mergelns auf den Wickenertrag (Ulbricht) 1500. — Giftigkeit von Chlorat u. Perchlorat (Vandevelde) 1500. — Einfluß von Strohdüngung auf die Ernten bei verschieden tiefer Unterbringung des Strohs (v. Seelhorst und Freckmann) 1616. — Einfluß der Strohdüngung auf die Höhe der Ernten bei Zugabe von Kalk, resp. H_2SO_4 (v. Seelhorst u. Freckmann) 1616.

Gelbsucht der Runkelrübe (Delacroix) 207. — Afrikanische Chinarinde (Van der Wielen) 208. — Buchweizenkultur bei Ggw. einer Mischung von Algen und Bakterien (Bouilhac u. Giustiniani) 608. — Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe (Hoffmann) 689. — Kultur gewisser höherer Pflanzen bei Ggw. eines Gemenges von Algen u. Bakterien (Bouilhac u. Giustiniani) 1099. — Kulturversa. mit Beta im Jahre 1902 (Proskowetz jun.) 1456. — Wachstumsbefördende Wirkung des Mn auf Reis (Magaoka) 1500. — Kann die Pflanzenanalyse uns Aufschluß über den Gehalt von assimilierbaren Nährstoffen im Boden geben? (Stahl-Schröder) 1617.

Nährwert der Destillationsrückstände des Alkohols aus türkischem Weizen (Montanari) 310. — Strohmelassefutter (Novák) 608. — Melassedauerfutter aus Samenrübenstroh (Rosani) 608. — Bedeutung der Pentosane als Bestandteile der Futtermittel, insbesondere des Roggenstrohes (von Rudno Rudzinski) 608. — Grüne Futtermittel, Heu u. seine Ersatzmittel (Balland) 1456.

Einfl. von Reizstoffen auf die Milchsekretion (Fingerling) 208. — Einfl. der Futtermittel auf die Milchsekretion u. Zus. der Milch (Lemmermann u. Linkh) 310; (Fingerling) 1617. — Einfl. der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes (Lemmermann u. Linkh) 311. — Einfl. der Futtermittel auf die Beschaffenheit des Milchfettes (Lemmermann u. Mosseik) 311. — Preisprobemelken mit Futterverbrauchskontrolle anläßlich der 8. Kärntner Landestierschau in Klagenfurt (Svoboda) 604. — Giftigkeit der Kornrade (Hagemann) 689. — Wirkung der Kornrade auf die Milchproduktion (Hansen) 689. — Einfl. von Reizstoffen auf die Verdaulichkeit (Fingerling) 1617.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Wirkung von Radium, Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht auf Mineralien (Kunz und Baskerville) 399. — Maximaltension der konstanten Lsgg. bei 83° (Van't Hoff, Grassi und Denison) 1100. — Zus. der konstanten Lsgg. bei 83° (Van't Hoff, Sachs und Biach) 1371. — Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25—83° (Van't Hoff und Meyerhoffer) 1618.

Kristallographie. Theorie der Kristallgruppierungen (Wallerant) 475. — Anomale Mischkristalle (Johnsen) 742. — Künstliche Darst. von Kristallen des Mohawkits, Domeykits, Argentodomeykits, Stibiodomeykits, Keweenawits und anderer Arsenide (König) 965. — Größe der Kristallmoleküle (Wegscheider) 1370.

Mineralien. Pseudomorphose von Quarz nach Kalkspat oder Dolomit (Gössl) 113. — Auftreten der Kalksalze: Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25° (Van't Hoff und Farup) 118. — Künstliche quadratische Spinelle vom Typus des Hausmannits (Gorgeu) 312. 399. — Schwedische Hausmannite (Gorgeu) 312. — Soretit (Duparc u. Pearce) 475. — Plumasit (Lacroix) 475. — Epidot des Bettolina-Passes (Zambonini) 475. — Künstliche Darst. des Krugits (Geiger) 604. — Greenockit im Bergwerk von Montevecchio (Lovisato) 604. — Kämmererit nach Strahlstein, Gymnit nach Talk, Serpentin nach Talk und Talk nach Kämmererit, vier neue Pseudomorphosen (Döll) 744. — B. von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom (Donau) 966. — Wolframit in den Black-Hills Süd-Dakota (Irving) 966. — Einw. von Ammoniumchlorid auf Säuren (Clarke und Steiger) 967. — Auripigment von Allchar in Mazedonien (Stefanović) 967. — Gibbsit (Hydrargillit) von den Palni-Hills im

südlichen Indien (Warth) 967. — Kalifornische Mineralien (Schaller) 1100. — Kryolithionit (Ussing) 1100. — Neue Varietät der Orthoklase (Duparc) 1101. Heulandit (Gaubert) 1101. — Prismatische Hämatitkristalle (Mc Kee) 1101. — Kristallographische und chemische Unterss. über Lawsonit (Schaller und Hillebrand) 1101. — Danburit (Millosevich) 1287. — Pegmatit (Repossi) 1287. — Eine Eklogit enthaltende Breccie von dem Bingera-Diamantfelde (Card) 1288. — Realgar von Allchar in Mazedonien (Goldschmidt) 1288. — Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit (Gossner) 1288. — Analyse von Lorandit von Allchar (Jannasch) 1288. — V. von Gadolinit in West-Australien (Davis) 1289. — Blenden von Sardinien (Rimatori) 1370. — V. von Sericit und Talk (Haase) 1422. — Zus. eines amerikanischen Gadolinits und seiner Beimengungen (Tschernik) 1618. — Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chem. Zus. beim Vesuvian (Klein) 1619. — Astrolith (Reinisch) 1667. — Zus. des Gismondins aus dem Basalt von Nicolstadt in Schlesien (Sachs) 1667. — B. von Tridymit in einem vom Blitz geschmolzenen Dachschiefer (Schwantke) 1667. — Monazit und Xenotim von Nil-Saint-Vincent (Brabant) (Prinz) 1668. — D. des Sylvins, des Bischofits und des Carnallits und B. des letzteren aus seinen Komponenten (Przibylla) 1668.

Geologische Chemie.

Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. B. von Kupferchlorid im Boden (De la Durandière) 476. — Lagerstätte von Chalcedon und verkieselten Hölzern auf Martinique (Lacroix) 476. — Brauneisensteinlagerstätten des Bergrevieres von Kisel im Ural (Mrasec und Duparc) 476. — Fahlerz im Bergwerk Palmavexi (Sardinien) (Rimatori) 476. — Geologische Verhältnisse und Genesis der Zinnoberlagerstätte von Cortevecchia am Monte Amiata (Lotti) 604. — Monazit im Eisenerz und im Graphit (Derby) 744. — Goldfelder der Flüsse Gorbitza und Scheltuga in Transbaikalien (Stahl) 744. — Erze des Karadag in Persien (Stahl) 744. — Zink- und Bleilagerstätten von North-Arkansas (Branner) 967. — Rolle des Phosphors in den Minerallagerstätten (De Launay) 1101. — Nutzbare Mineralien von Buchara und Turkestan (Dill) 1101. — Geologische Verb. des Eisens und Phosphors und Dephosphoration der Eisenerze auf natürlichem Wege (De Launay) 1102. — Radium im Schlaggenwald (Hoffmann) 1289. — Kupfererzlager von Boccheggiano (Tacconi) 1619. — B. der oberschlesischen Erzlagerstätten (Sachs) 1668. — Eisen- und Manganerzgruben der Schweiz (Wencélius) 1668. — V. von Sn im Departement Lozère (Guédras) 1669. — Uranvorkommen von Schlaggenwald (Hoffmann) 1669. — Angebliches V. von Germanium in den Mineralien Euxenit, Samarskit etc. (Lincio) 1669. — Nickelerzvorkommen an der sächsisch-böhmischen Grenze (Neumann) 1669.

Gesteine. Chemische Zus. der Granite von Dobrogea (Butureanu) 113. — Chemische Zus. des Riebeckits (Butureanu) 113. — Eruptivgesteine der Borca (Cadere) 113. — Eklogite und Amphibolite (Hesner) 114. — Eruptivgesteine der Insel Euböa (Deprat) 476. — Natrongesteine Ost-Afrikas (Arsandaux) 477. — Basaltgesteine Ost-Afrikas (Arsandaux) 477. — Noseantrachyt aus dem französischen Sudan (Arsandaux) 605. — Verbreitung von dichten Kalken im westfälischen Devon (Denckmann) 605. — Unterss. an den sogenannt. „Gneisen" und den metamorphen Schiefergesteinen der Tessiner Alpen (Klemm) 605. — Die kristallinischen Kalke von Ceylon (Coomára-Swámy) 967. — Chemische Zus. der krist. Schichten der Belledonnekette (Ostalpen) (Termier u. Leclère) 1102. — Nephelingesteine aus der Provinz Ontario (Canada) (Adams) 1289. — Calcit-Prehnitzementgestein (Emerson) 1290. — Entstehung von Quarzgestein während des Ausbruches des Mont Pelée (Lacroix) 1422. — Geologie des Brome-Mountain (Dresser) 1669.

Organogene. Erdöl und Asphalt auf den Inseln Pedernales, Pesquero und del Plata in Venezuela (Hirzel) 114. — V. von Petroleum in Westfalen (Müller) 605. — Baltischer Bernstein (Olshausen und Rathgen) 1423.

Wässer, Quellen. Geologische und balneologische Mitteilungen (Nicolau) 115. — Chemische Unters. der Mineralquellen von Dorna-Kandreny in der Bukowina (Přibram und Langer) 208. — Chemische Unters. der Arsenquelle zu Dorna-Sara in Rumänien (Přibram) 209. — Analyse des Beloweser Ida-Säuerlings (Gawalowski) 313. — Chem. Unters. einiger Mineralseen ostsibirischer Steppen (Ludwig) 606. — Hauptsächliche Ursache des Salzgehaltes des Toten Meeres (Ackroyd) 745. — Das Wasser der Schweizer Alpenseen (Bourcart) 1108. — Über das Salzjodwasser von Castel S. Pietro dell' Emilia (Garelli u. Gorni) 1423. — V. von Argon in den fumarolen Gasen von Guadeloupe (Moissan) 1423

Meteorite. Meteoreisen (Osmond und Cartaud) 400. — Meteoreisen von Persimmon Creek, Nord-Carolina (Klein) 1424. — Der Canyon City-Meteorit von Trinity County (Ward) 1670.

Vulkanische Produkte, Lava, Asche. Vulkanische Asche vom Mont Pelée (Griffiths) 813. — Pantelleritartige Liparitlava von Mayor Island in der Bay of Plenty, Neu-Seeland (von Wolff) 1670.

XII. Analytische Chemie.

Analytische Chemie, Fortschritte im Jahre 1903 (Medicus) 1670. — Bereitung und Verwendung gesättigter Schwefelwasserstofflösungen in der Analyse (Sander) 313.

Das Nehmen von Durchschnittsproben für die chemische Analyse (Bender) 478. — Filtrieren und Veraschen von schleimigen Niederschlägen (Dittrich) 1501.

Apparate.

Laboratoriumsapparate (Kleine) 478. — Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse (Wagner) 478. — Bürette und Normallösungen für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (Bosworth und Eissing) 535. — Ein neuer Titrierapparat für Massentitration (Frings) 606. — Eine wirksame Asbest- oder Graphitmuffel (Pickel und Williams) 607. — Genaue Bezeichnung und Prüfung chemischer Meßgeräte (Göckel) 608. — Neue Apparate zur Maßanalyse (Kippenberger) 690. — Praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie (Gerber und Wieske) 745. 1620. — Best. des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Fll., sowie des Gehaltes gefärbter Lsgg. mittels des Diaphanometers (König) 852. — Thermostat und refraktometrische Prüfung der Öle und Fette (Thorpe) 1028. — App. zur Entnahme von Wasserproben für bakteriologische u. chemische Zwecke (Bujard) 1029. — App. zur Best. der Löslichkeit der Salze in anderen Lösungsmitteln als Wasser und bei Temperaturen über 100° (Cantoni) 1108. — Viskosimetrische Methode zur Kontrolle der Zus. von Fll., besonders von Milch (Micault) 1103. — Nephelometer, ein App. zum Nachweis und zur Best. opalescierender Niederschläge (Richards und Wells) 1104. — Gasvolumeter (Gruszkiewicz) 1167. — Gasmeß- und Absorptionsbürette für die technische Gasanalyse (Tollens) 1169. — Füll- und Ablaufbürette mit automatischem Nullpunkt (Alvergniat-Chaboud) 1227. — Sicherheitspipette zum Gebrauche bei Massenanalysen (Hirschle) 1290. — Thermoleometer, App. zur Erkennung von Fälschungen von Oliven- und anderen Ölen (Tortelli) 1424. — Neues Pyknometer (Bosnjakovic) 1501. — Pyknometer-Pipette (Fischer) 1501. — App. für die Best. von CO_2, gelöstem O und der Alkalität von Trinkwasser (Forbes) 1501. — Polarisationskolorimeter (Meisling) 1620. — Destillierapparat zur Best. des N nach Kjeldahl (Blanck) 1621.

Optische Analyse.

Probleme der Spektralanalyse für die Chemie (Köthner) 608. — Refraktometrisch-analytische Bestimmungsmethoden (Matthes) 1169.

Elementaranalyse.

Vereinfachte Elementaranalyse (Dennstedt) 690.

Heizwertbestimmungen.

Vergleich der verschiedenen Arten von Kalorimetern (Brame und Cowan) 313. — Heizwertbestimmung von Brennmaterialien nach Parr (Mohr) 745. — Brennstoffuntersuchungen (Mohr) 833. — Verdampfungsvermögen der Brennmaterialien (Bazin) 1169. — Best. des gesamten Kohlenstoffs in Kohle und Erdboden (Parr) 1290. — Analyse von Steinkohle (Schoorl) 1502.

Gasanalyse.

Best. des Kohlensäuregehaltes der Luft (Swaab) 745. — Vollständige Gasanalyse mittels Druckmessungen (Wohl) 746. — Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen (Wohl) 748. — Best. unverbrennlicher Bestandteile in den Rauchgasen (Sodeau) 968. — Analyse des Leuchtgases (Morelli und Colonna) 1169.

Bodenanalyse.

Bodenanalyse (Förster) 691; (Edwards) 1871. — Organische Substanz im Boden (Cameron und Breazeale) 692. — Best. des Kalis in Böden, Kaliaschen und ähnlichen Verbb. (Hasenbäumer) 1170.

Futtermittelanalyse.

Best. der Grade Balling nach J. Kovář (Salich) 1104. — Methode von Kovář zur Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz (Andrlík und Staněk) 400. — Einw. von Natriumperoxyd auf die Lignin enthaltenden Pflanzenfasern, Darst. von Rohfaser (Duschetschkin) 1227. — Untersuchung der „Faser" genannten Körper und der Kohlehydrate in Futterstoffen (Schweitzer) 1227. — Best. des Sandgehaltes in Handelsfuttermitteln (Lührs) 1426; (Mayer) 1621. — Unters. von Melassefuttern auf Fettsubstanz und Zucker (Hissink) 1502. — Best. von N in Futtermitteln u. physiologischen Prodd. (Sherman, Mc Laughlin u. Osterberg) 1502.

Wasseranalyse.

Trinkwasseruntersuchung (v. Czadek) 816. — Härtebestimmung in Wässern (Drawe) 816; (Procter) 816; (Auerbach) 698; (Basch) 693. — Best. der im Meerwasser gelösten Gase (Ruppin) 400. — Trennung und Best. des Eisens und der Phosphorsäure im Wasser (Causse) 401. — Best. der bleilösenden Wirkung des Trinkwassers (Buttenberg) 535. — Unterscheidung von destilliertem und gewöhnlichem Wasser in künstlichem Mineralwasser (Lohmann) 536. — Best. der CO_2 in natürlichen Wässern (Winkler) 608; (Mc Gill) 1029. — Best. der zur Fällung des Kalks und der Magnesia notwendigen Soda zur chemischen Reinigung des W. (Vignon) 693. — Best. der organischen Substanzen im W. Unzulässigkeit des Filtrierens durch Papier vor der Analyse (Lenormand) 748. — Technische Wasseranalyse (Procter) 833; (Ridenour) 1170. — Quantitative Analyse bei der bakteriologischen Diagnose der Wässer (Ruata) 833. — „Vorübergehende" Härte des Wassers (Soltsien) 1104. — Methodik und Beurteilung der Wasseranalyse (Robin) 1170. — Auftreten von Mn-Ausscheidungen im Brunnenwasser (Neufeld) 1621.

Elektroanalyse.

Elektrochemische Analyse und Spannungsreihe (Root) 50. — App. zur elektrischen Best. von Metallen (Shepherd) 210. — Reduktion durch Wechselstrom (Pearce und Couchet) 884. — Elektrochemische Best. der Angreifbarkeit des Glases (Haber und Schwenke) 969.

Maßanalyse.

Formaldehydbestimmung (Kippenberger) 536. — Titerstellung des Kaliumpermanganats (Skrabal) 536. — Metrische Volumeneinheit (Richards) 1503. — Best. der Jodzahl durch Jodbromid (Archbutt) 1670.

Indikatoren. Farbe der wss. Methylorangelösungen und Farbenwechsel, welchen die Säuren hervorrufen (Vaillant) 115. — Theorie der Indikatoren (Stieglitz) 210. — Natriummonosulfid als Indikator bei Best. der Glucose durch Fehlingsche Lsg. (Beulaygue) 479. — Best. der Rk. einer Fl. mit Hilfe von Indikatoren (Friedenthal) 748. — Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie (Salessky) 1170; (Fels) 1171. — Einfluß niedriger Temperaturen auf gewisse gefärbte Indikatoren (Nichols und Merritt) 1426. — Neuer Indikator (Robin) 1427. 1503.

Normallösungen. Spontane Veränderung der Fehlingschen Lsg. (Rosenthaler) 211. — Urtitersubstanzen und Normalflüssigkeiten (Lefeldt) 884. — Reindarstellung des Eisens als Titersubstanz für maßanalytische Zwecke (Skrabal) 1029. — Normalsubstanzen zur Titerstellung. Jodometrie (Raschig) 1621.

Mikroskopische Analyse.

Verwendung des Congo u. anderer Aminoazokörper, sowie neue Neutralfarben (Heidenhain) 115. — Paraffinöl als Ersatz für Canadabalsam zu mikroskopischen Dauerpräparaten (Harz) 116. — Nilblaubase als Reagens auf die Kohlensäure der Luft und Einw. von Farbsäuren auf Zellulose, Alkohol u. Aceton mit Beiträgen zur Theorie der histologischen Färbungen (Heidenhain) 116. — Mkr. Studien prähistorischer Bronzen der Charante (Chesneau) 212. — Eigenschaften der Nilblaubase (Michaelis) 884.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Sauerstoff. Rkk. von Wasserstoffsuperoxyd (Mac Lachlan) 117. — Best. von H_2O_2 in Ggw. von $K_2S_2O_8$ mittels $KMnO_4$ (Friend) 1291. 1622.

Schwefel. Best. des Schwefels in Pflanzensubstanzen und anderen organischen

Stoffen (Barlow) 118. 1671. — Best. des Schwefels in Pyriten (Silberberger) 401. — Quantitative Best. von Sulfid und Haloid neben einander (Feld) 537. — Schnellmethode zur Best. des Schwefels in Kohle u. Koks (Pennock u. Morton) 609. — Antiseptische und physiologische Wrkg. der Persulfate (Vitali) 749. — Schwefelbest. nach Eschka (Pfeiffer) 750. — Schwefelbest. in Kautschukwaren (Esch) 1172. — Schwefelbest. in CaC_2 (Lidholm) 1503. — Schwefelbest. in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen u. ähnlichen Substanzen (Graefe) 1670. — Titrimetrische Best. der schwefligen Säure (Pinnow) 1030. — Nachweis von freier Schwefelsäure im Essig (Venturi) 316. — Quantitative Best. der Schwefelsäure (Silberberger) 1291. — Best. freier Schwefelsäure in Tanninflüssigkeiten oder Extrakten (Parker und Payne) 1293.

Tellur. Quantitative Best. des Tellurs durch Elektrolyse (Pellini) 1294.

Chlor. Best. von Chloriden, Bromiden und Jodiden (Benedict und Snell) 51. — Schnellverfahren zur quantitativen Best. von Chlor, Brom und Jod in organ. Verbb. mit Natriumsuperoxyd (Pringsheim) 401. 1427. — Nachweis und Best. der unterchlorigen Säure (Klimenko) 537. — Best. der Halogene in organ. Körpern (Baubigny und Chavanne) 609. 1294. — Best. der Chlorate, Bromate und Jodate (Débourdeaux) 610; (Brunner) 1622. — Neue chlorometrische Methode (Pontius) 750. — Verwendung von Ferrosulfat zur Best. der Chlorate und Bromate (Phelps) 1104. — Qualitativer Nachweis der Halogene, Chlor und Brom (Ganassini) 1172. — Best. von Kohlendioxyd neben Chlor (Schlötter) 1172. — Analyse von techn. Chlorkalk (Roberto und Roncali) 1294. — Best. von $NaClO_4$ im Salpeter des Handels (Lemaître) 1427.

Jod. Nachweis von Jodsäure in Salpetersäure (Bruining) 51. — Trennung des Jods in Alkalihaloidsalzen zusammen mit Chlor u. Brom durch seine Überführung in Jodsäure und Methode zur Darst. reinen Jods (Baubigny und Rivals) 212. — Quantitative Jodbest. in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten (Arnold und Mentzel) 317. 969. — Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Best. von Jodiden neben Bromiden und Chloriden (Ditz und Margosches) 1178.

Fluor. Quantitative Best. des Fluors in den Fluoriden (Daniel) 750. — Fluorbest. (Deladrier) 1104. — Titration der Flufssäure und Kieselflufssäure (Katz) 1504.

Stickstoff. Rk. der Nitrite (Blunt) 51. — Best. des Hydroxylamins (Jones und Carpenter) 119. 480. — Best. des Ammoniaks im Harn (Demon) 119. — Best. des Hydrazins und seiner Derivv. (Rimini) 213. 1428. — Zur Methodik der Ammoniakbest. (Krüger) 402; (Folin) 905. — Volumetrische Best. der Salpetersäure (Débourdeaux) 538. — Best. der Salpetersäure nach Pelouze-Fresenius (Débourdeaux) 538. — Gasometrische u. gravimetrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks (Riegler) 588. — Quantitative Best. des Stickstoffs in Hydrazonen und Osazonen nach Kjeldahl (Milbauer) 537. — Stickstoffbest. nach der Kjeldahlschen Methode (Gibson) 752. — Einw. von Natriumhypobromit auf Harnstoff (Garnier) 969. — Best. der Nitrite bei Luftabschlufs (Phelps) 1105. — Best. des N (Débourdeaux) 1428. — Sprengels Methode der kolorimetrischen Best. der Nitrate (Andrews) 1504. — Schlösingsche Methode zur Best. des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen (Liechti u. Ritter) 1622.

Phosphor. Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen (Böttcher) 317; (Sorge) 1294. — Unbrauchbarkeit der sog. „Maercker-Bühringschen Lsg." bei der Best. der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen (Svoboda) 317. — Phosphorsäure im Thomasmehl (Knösel) 694. — Citratlösliche Phosphorsäure (Van Haarst) 694. — Maercker-Bühringsche Lösung (Foerster) 884; (Svoboda) 1030. — Quantitative Best. des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten (Katz) 1030.

Arsen. Best. geringer Mengen As in Malz, Bier etc. (Thomson) 52. — Best. von Arsen und Antimon in Nickelspeise (Nissenson u. Mittasch) 1031. — Quantitative Best. von Arsen in Schwefelsäure und Salzsäure (Blattner und Brasseur) 1173. — Abänderung des Marshschen App., nebst Anweisung zur Erkennung von Arsen in minimalen Arsenanflügen (Strzyzowski) 1228. — Elektrolytische Best. von Arsen (Trotman) 1295. — Jodometrische Best. kleiner Mengen Arseniks (Russo) 1872. — Biologischer As-Nachweis (Hausmann) 1586.

Antimon. Kermes (Bougault) 214. — Qualitative und quantitative Best. geringer Mengen von Antimon bei Ggw. gröfserer Mengen Arsen (Denigès) 214.

Kohlenstoff. Analyse von Kohle in Gemischen mit Erde oder Gesteinstrümmern (Nyssens) 539. — Bewertung von Hochofen- und Giefsereikoks (Simmersbach) 752. — Fossile Kohlen (Do-

nath und Bräunlich) 1032. — Kohlenstoff- und Siliciummetalle (Hempel) 1178.

Bor. Quantitative Best. von Borsäure und Borax in einem Gemenge beider (Van Rijn) 215. — Schnelle Best. der Borsäure im Borax (Jacobi) 753. — Best. der Borsäure als Phosphat (Mylius und Meusser) 753. — Borsäure in Nahrungsmitteln (Prescher) 1372.

Silicium. Best. der Kieselsäure neben Silikatgemischen (Donath) 318.

Metalle.

Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, speziell bei Gegenwart von Nickel und Kobalt (Boetticher) 1032.

Kalium. Schnellanalyse der Pottasche (Baroni) 318. — Best. der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubst. (Neubauer) 539. — Direkte Best. des Kaliums in der Pflanzenasche (East) 1230.

Natrium. Best. der Alkalien in Ggw. von Boraten (Jacobi) 753. — Best. geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen (Heermann) 754. — Spaltung der Seifen (Goldschmidt) 1174; (Schmatolla) 1174.

Cäsium, Rubidium. Quantitative Best. des Rubidiums und Cäsiums (Montemartini und Mattucci) 119.

Calcium. Unterscheidung von fettem u. hydraulischem Ätzkalk (Leduc) 52. — Methode zur Best. von freiem Kalk und von sog. totgebranntem Kalk (Keiser u. Forder) 835. — Umwandlung von Calciumoxalat in Sulfat (Clark) 754. — Fällung von Magnesiumoxalat gemeinsam mit Calciumoxalat (Knight) 1175. — Gasometrische Best.-Methode des Ca, Ba, Sr, K (Riegler) 1536.

Barium. Elektrol. Trennung der Erdalkalimetalle (Coehn und Kettembeil) 540. — Rkk. des Bariumsuperoxyds gegen Titanschwefelsäure (Reichard) 694.

Magnesium. Titrimetrische Best. des Magnesiums (Rupp) 215.

Aluminium. Tonanalyse (Schoorl) 541. — Trennung des Aluminiums u. Eisens durch Ameisensäure (Leclère) 610. — Aluminiumpulver und Oxydation des Aluminiums (Kohn-Abrest) 1105.

Cer und seltene. Trennung in der Reihe der seltenen Erden (Urbain und Lacombe) 52. — Verhalten des Cers, Lanthans, Neodyms, Praseodyms, Thoriums und Zirkoniums gegen organische Basen (Hartwell) 53. — Abscheidung des Cers mittels Kaliumpermanganat (Boehm) 215. — Anwendung des Wismuts als Trennungsmittel in der Reihe der seltenen Erden (Urbain und Lacombe) 541. — Europium (Urbain und Lacombe) 1106.

Chrom. Trennung des Chroms von Eisen u. Aluminium (v. Knorre) 120. — Best. des Chroms im Stahl (Jaboulay) 318. — Kolorimetrische Best. des Chroms (Moulin) 1175. — Einw. v. Chromsäure auf Diphenylcarbazid (Moulin) 1175. — Trennung von Cr und Vd (Nicolardot) 1230. — Best. des Cr_2O_3 in Chromledern und Trennung des Cr_2O_3 von der Tonerde bei Ggw. von Tonerdesalzen (Appelius) 1428.

Eisen. Quantitative Best. des Eisens neben Zirkon nach Rivot (Daniel) 216; (Gutbier) 1295. — Volumetrische Best. des Eisens im Ferrizustande (Carcano u. Namias) 754. — Trennung von Fe und Cr mittels geschmolzenem KNO_3 (Southerden) 1373. — Kolorimetrische Eisenbest. im Blute (Oerum) 1620.

Zink. Volumetrische Best. des Zinks (Waring) 694. — Best. des Metallgehaltes im Zinkstaub (Wohl) 755. — Analyse von Zinkerzen (Walker) 1231.

Mangan. Meßgefäß für die maßanalytische Best. des Mn nach Schneider (Artmann) 319. — Titration der Manganoxyde (Débourdeaux) 542. — Verwendung von Persulfat zu quantit. Trennungen (v. Knorre) 542. — Manganbest. nach dem Persulfatverf. (Lüdert) 1295. — Titrimetische Best. des Mn in Ggw. von Eisen mittels $KMnO_4$ (De Koninck) 1429.

Kobalt. Unterscheidungsmerkmal der Kobalt- und Nickelsalze (Guérin) 970.

Nickel. Analyse des Nickels (Hollard) 54. — Trennung des Nickels und des Zinks (Hollard und Bertiaux) 121. 696. — Trennung des Ni u. Co voneinander u. von anderen Metallen (Trasch) 1585*.

Uran. Jodometrische Methode zur Best. des Urans in den Uranylverbb. (Glasmann) 696. 1587.

Blei. Anwendung der Bleiglätte bei der trocknen Bleiprobe (Copalle) 55. — Titrimetr. Verwertbarkeit der Superoxydfällungen von Blei, Wismut u. Mangan (Rupp) 542.

Quecksilber. Nachweis von Quecksilber im Harn (Jolles) 543. — Best. kleiner Mengen Quecksilbers (Richards und Singer) 1232. — Best. von Quecksilber mittels unterphosphoriger Säure (Howard) 1295.

Silber. Rk. auf Silberdioxyd (Mulder) 55. — Reduktionsfähigkeit des Aluminiums in der quantitativen Analyse (Tarugi) 216.

Wismut. Kolorimetrische Best. des Wismuts (Planes) 121.

Wolfram. Best. des Wolframs im

Wolframstahl und im Ferrowolfram (Kuklin) 543.

Molybdän. Neue Rk. des Molybdäns (Lecocq) 834.

Titan. Empfindliche Rk. des Titans (Jorissen) 55. — Titanbestimmung in Eisenerzen (Burman) 970.

Vanadium. Trennung des Vd von Al und Fe (Glasmann) 1537.

Zinn. Analyse käuflichen Zinns und Schnellbest. von Wo und Fe in ihm (Campredon) 1032. — Best. des Sn im Weifsblech (Angenot) 1429.

Gold. Titration kleinster Mengen (Rupp) 217. — Trennung von Gold, Silber und Platin (Carmichael) 544.

Platin. Hydroxylaminsalze bei der qualitativen Analyse (Tarugi) 836. — Volumetrische und gravimetrische Platinbestst. (Rupp) 1033.

Analyse organischer Verbindungen.

Reagenzien.

Phosphormolybdänsäure, ein Reagens zur Charakterisierung der Aminogruppe (Seiler und Verda) 55.

Trichloracetal-Chloralhydrat, ein Reagens auf Myrrhe (Hirschsohn) 56.

Arsensäurehaltige Schwefelsäure als Alkaloidreagens (Rosenthaler u. Türk) 1106.

Reaktionen.

Rkk. des Methylvioletts u. des Tropäolins (Schumacher-Kopp) 217. — Van Deensche Rk. (Tarugi) 217; (Vitali) 1106. — Unterscheidungsrk. zwischen Chloral u. Butylchloral (Gabutti) 480. — Farbrkk. der Vanadinsäure und des Äthenols (Matignon) 544. — Rk. des Kryogenins (Patein) 544. — Die bei der Einw. der Tyrosinase auf Tyrosin aufeinander folgenden Farbenrkk. (Gessard) 1232. — Anwendung des Antipyrins in der Analyse (Nitritrkk.) (Reichard) 1296. — Natriumnitroprussidreaktion (Reichard) 1537.

Rkk. mit Formaldehyd (Goldschmidt) 319. 755. — Titration des Formaldehyds (Vanino) 1537.

Calciumchloridprobe für lösliche Citrate (Alcock) 57.

Zwei neue Rkk. des Acetanilids (Barral) 1107. — Neue Farbrkk. des Phenacetins (Barral) 1107.

Rk. auf Orlean (Dokkum) 1232.

Liebermannsche Thiophenrk. (Schwalbe) 970. — Indopheninrk. (Bauer) 1296.

Farbrkk. des Yohimbins (Meillère) 122; (Uts) 122; des Pilocarpins (Barral) 1035.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Jahresbericht der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe in Wien (Ulzer) 755.

Best. der anorganischen Bestandteile in menschlichen Organen (Dennstedt und Rumpf) 971.

Quantitative Methoxyl- u. Methylimidbest. (Goldschmiedt u. Hönigschmid) 218. — Vereinfachung der Zeiselschen Methode zur Äthoxyl- und Methoxylbest. (Perkin) 218. 481.

Einfache quantitative Best. von Formaldehyd u. Paraformaldehyd (Kleber) 1108.

Vergleichende Glycerinbestst. nach dem Kalkverfahren und der Jodidmethode (Schuch) 1296.

Volumetrische Methode zur Best. des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an p-Nitrotoluol (Glasmann) 402. 1538.

Best. des Saccharins in Getränken (Villiers, Magnier de la Source, Rocques u. Fayolle) 1457.

Prüfung des Benzonaphtols (Jorissen) 1108.

Quantitative Trennung der Pyridinbasen von NH_3 und von aliphatischen Aminen (Milbauer und Stanĕk) 1538.

Alkohole. Best. von Hydroxylradikalen (Hibbert u. Sudborough) 402. — Best. des Methylalkohols bei Ggw. von Äthylalkohol (Thorpe und Holmes) 756. — Alkoholbest. mittels des Ebullioskops (Haas) 319. — Best. von A. in sehr verd. Legg. nach Nicloux (Pozzi-Escot) 1456.

Säuren. Best. der Essigsäure im essigsauren Kalk (Stillwell) 1671. — Weinsäurebestimmung (Ley) 837. — Modifikation der Rk. von Denigès. Nachweis von Weinsäure in Citronensäure (von Spindler) 696. — Jodoformrk. auf Citronensäure (Broeksmit) 1671. — Citronensäurebest. mittels der Kalkmethode (v. Spindler) 481.

Nachweis und kolorimetrische Best. der Salicylsäure (Montanari) 1378. 1458. — Nachweis von Gallusgerbsäure auf der Faser (Menger) 319.

Cyanverbindungen. Best. von Berlinerblau (Coffignier) 1297. — Trennung und Best. von Silbercyanid und -chlorid (Plimmer) 402. 756. — Best. der Sulfocyanide (Dubosc) 1035. — Best. der Cyanate (Ewan) 1297.

Kohlehydrate. Verss. mit dem Lohnsteinschen Gärungssaccharimeter (Demant) 545. — Zus. des Furfurolphloroglucids (Goodwin und Tollens) 696. — Trockene Klärung für die optische Zuckeranalyse (Horne) 697. 1035. — Unters. der Stärkesirupe (Roessing) 757. — Best. der löslichen Kohlehydrate in Nahrungsmitteln (Benz) 837. — Gewichts-

analytische Stärkebest. von G. Baumert und H. Bode angewandt auf Mehl und Handelsstärke (Witte) 837. — Best. der Stärke durch Hydrolyse mittels Salzsäure (Rössing) 1177. — Hydrolyse der Maltose u. des Dextrins durch verdünnte SS. u. Best. der Stärke (Noyes, Crawford, Jumper, Flory und Arnold) 1232. — Unters. von Zucker auf den Sn-Gehalt (Pitsch) 1299. — Mikrochemischer Nachweis des Zuckers (Senft) 1373. — Analyse eines Gemisches von Saccharose, Glucose und Lävulose (Remy) 1672.

Eiweifsstoffe. Quantitative Eiweifsbest. (Reiss) 481. — Best. der Proteïnstoffe der Pflanzen (Beulaygue) 1176.

Alkaloide. Prüfung alkaloidhaltiger Drogen (Lyons) 58. — Nachweis von Cocain (Siemssen) 58; (Reichard) 1298. — Analyse der Alkaloide (Kley) 123. 1624. — Gehalt des Semen Colchici u. des Bulbus Colchici an Alkaloiden und Best. desselben (Bredemann) 124. — Wertbest. der Digitalisblätter und Verhältnis des Giftwertes zum Digitoxingehalt (Focke) 320. — Best. von Morphin im Opium (Dowzard) 482; (Aslanoglou) 762. — Darst. organ. Basen aus Pflanzensäften u. -extrakten (Schulze) 546. — Isolierung der Alkaloide in gerichtlich-chemischen Fällen (Kippenberger und v. Jakubowski) 547. — Prüfung des Cocainhydrochlorids (Carlson) 612. — Opiumuntersuchung (Hauke) 612. — Rkk. einiger Alkaloide gegen Bromwasser (Siemssen) 612. — Rohcocain (Garsed) 761. — Best. des Nikotins (Tóth) 840. — Best. von Alkaloiden in den gegenwärtigen Pharmakopöen (Weis) 907. — Nachweis von Anästhesin in Cocain (Merk) 973. — Best. der Cinchotannate im Chinafluidextrakt von de Vrij (Warin) 1110. — Verfälschung des Morphinchlorhydrats mit Chininchlorhydrat (Corradi) 1180. — Best. des Chinins durch die J. J. Andrésche Rk. (Léger) 1180. 1624. — Best. des Chinins (Matolcsy) 1299. — Extrakte und Tinkturen u. deren Wertbest. (Beuttner) 1459. — Alkaloidbest. der Drogen (Panchaud) 1459. — Digitoxinbest. (Panchaud) 1459. — Alkaloidhaltige Drogen (Léger) 1460. — Cantharidinbest. in den Canthariden (Panchaud) 1460. — Best. des Chinins in seinen Gemischen mit den anderen Chinaalkaloiden (Léger) 1624.

Farbstoffe. Rkk. von neueren künstlichen Farbstoffen auf der Faser (Knecht) 1624.

Gerbstoffe. Analysen der Gerbstoffe. (Gulden) 483. — Aufnahme von Nichttannin durch die Haut, sowie über den Einfluſs der Berührungsdauer und die Natur der gerbenden Substanz (Nihoul) 547. — Einfluſs der Chloride u. Sulfate in natürlichem W. auf die Ausziehbarkeit der Gerbstoffe (Nihoul und Van de Putte) 548. — Umwandlungen in Gerbstofflsgg. (Nihoul u. Van de Putte) 840. — Gerbmaterialanalyse (Paessler) 1299. — Gewichtsanalytische Gerbstoffbest. in Gerbmaterialen u. Gerbextrakten (Paessler) 1299. — Anwendung von Bariumhydrat statt der Kalk-Soda-Mischung zum Erweichen des W. (Hülsen) 1461. — Zus. der aus verschiedenen Gerbmaterialien u. Gerbextrakten hergestellten Brühen von gleicher Konzentration (Paessler) 1461.

Mineral- und Erdöle. Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1903 (Singer) 1625.

Ätherische Öle und Harze. Unterscheidung des künstlichen Terpentins von natürlichem Terpentin (Hirschsohn) 124. — Wertbest. des Nelkenöles (Thoms) 225. — Best. des Gehaltes an Terpentinöl in mit diesem Mittel denaturiertem Branntwein (Chierego) 321. — Best. von Verfälschungen im Citronellaöl (Bamber) 404. — Phenolrk. von Jacquemin und ihre Anwendung zum Nachweis von Nelkenöl im Zimtöl (Pool) 404. — Unters. von Terpentinöl (Herzfeld) 548. — Quantitative Best. des äth. Senföles (Firbas) 549; (Vuillemin) 1461. — Rk. aromatischer und aliphatischer Aldehyde (Sadtler) 1176. — Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel (Utz) 1300. — Best. der Aldehyde und Ketone in äth. Ölen (Burgess) 1456; (Sadtler) 1671. — Wertbest. äth. Öle (Panchaud) 1461. — Jodaufnahme durch Terpentinöle (Worstall) 1676.

Verfälschung der Birkenteers (Hirschsohn) 124. — Katechu (Ridenour) 488. — Handelsanalyse des Kautschuks (Pontio) 973. — Unterss. über Asphalt (Lunge u. Klepelka) 1036. — Wertbest. von Gummiharzen, Harzen u. Balsamen (Panchaud) 1462. — Wertbest. u. Analyse des Kautschuks (Weber) 1462. 1540. — Säurezahl des Kolophoniums (Dieterich) 1674. — Unterscheidung der Asphalte (Donath und Margosches) 1674.

Wachse. Extraktionsbienenwachs (Hirschel) 1179.

Wein. Nachweis der Salicylsäure im Wein (Spica) 698. — Qualitativer Nachweis der Citronensäure im Wein (Devarda) 760. — Best. des Glycerins im Wein (Guglielmetti u. Coppetti) 760. — Nachweis einer organischen Phosphorverb. in Traubenkernen u. Naturweinen (Weirich u. Ortlieb) 840. 1036.

Cideressig, Vorschläge zur Prüfung auf dessen Reinheit (Leach u. Lythgoe) 1539.
Braumaterialien. Bewertung der Braugerste nach der Analyse (Lintner) 408. — Extraktbestst. in Gersten (Merz und Sponholz) 611. — Eiweifsreiche Gersten (Wiedling) 611. — Wert planmäfsig benutzter Gerstenextraktbestst. beim Einkauf von Braugersten (Merz) 1036.
Mehl. Beurteilung von Eierteigwaren (Lübrig) 838. — Best. des Gliadins im Weizenmehl mittels des Polariskops (Snyder) 1233.
Honig. Prüfung und Beurteilung des Bienenhonigs (Marpmann) 319.
Schokolade, Kakao. Prüfung der Kakaowaren auf Zucker (Jeserich) 545. — Beurteilung zuckerreicher Schokoladen (David Söhne) 757. — Milchschokoladen (Laxa) 1623.
Milch. Verwendung von Phenolphtalin zum Nachweis einer Erhitzung der Milch (Utz) 122. — Unterscheidung roher Milch von gekochter (Kollo) 320. — Gekochte u. ungekochte Milch (Van Itallie) 403. — Gebrauch des Amylalkohols bei der Milchfettbest. nach Gerber (Siegfeld) 482. — Gottlieb-Röseesche Fettbest. (Popp) 545. — Kryoskopie der Milch (Nencki und Podczaski) 758. — Rippersche Methode zur Erkennung der Milch von kranken Tieren (Ertel) 971. — Indirekte Best. des Fettes in der Milch (Pierre) 1108. — Best. des Schmutzgehaltes in der Milch (Ballό) 1177. — Kryoskopie der Milch und ihre Anwendung zum Nachweis stattgehabter Wässerung (Winter) 1458. — Best. von Rohrzucker, Laktose und anderen Zuckerarten in der Milch (Richardson und Jaffé) 1672.
Butter und Margarine. Bestimmung von Eiweifsstoffen, Milchzucker und Salzen in Butter und Margarine (Fendler) 58. — Nachweis von Eigelb in Margarine (Fendler) 58. — Gereinigte Kokosnufsbutter (Lahache) 122. — Nachweis der Kokosbutter in Kuhbutter und Best. der flüchtigen Fettsäuren (Jean) 697. — Best. des Kokosnufsfettes in der Butter (Polenske) 905. — Physikalische u. chem. Kriterien bei der Analyse des Butterfettes (Thorpe) 1035. — Nachweis von Fluoriden und anderen Antisepticis in der Butter (Leys) 1108. — Unterscheidung der Naturbutter von der künstlichen (Quartaroli) 1373.
Käse. Käseunterss. (Nagelvoort) 1234. — Fettbest. in Käse und Futtermitteln (Visser) 1538. — Fettbest. im Käse (Sjollema) 1538.
Blut. Best. der Basizität des Blutes (Dare) 57. — Unters. mit Blutserum (Jeserich) 219. — Forensischer Nachweis von Blut (Utz) 219. — Verhalten gewisser organischer Verbb. gegenüber Blut mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut (Adler, O. und R.) 972. Makroskopischer Nachweis der Leukocytose (Hirsch u. Stadler) 1035. — Bakteriologische Blutunterss. an der Leiche (Simmonds) 1108.
Fleisch u. Fleischextrakte. Unters. von Fleischextrakt und Hefeextrakt (Arnold u. Mentzel) 972.
Fette u. fette Öle. Zur Kenntnis der Fette (Partheil u. Ferié) 220. — Best. der Jodzahl von Fetten und fetten Ölen (Panchaud) 1177. — Glycerinbest. in Fetten (Fanto) 1298.
Furfurolreaktion bei Sesamölen (Lehnkering) 222. — Mohnöl (Utz) 222. 1178. — Unterscheidung der Leinöle von gekochten Ölen (Lewkowitsch) 758. — Kokosfett im Schmalz (Mecke) 758. — Prüfung von Walratöl (Nash) 758. — Best der unverseifbaren Stoffe in Leinöl (Niegemann) 839. — Analyse eines Bärenfettes (Raikow) 1178. — Mikroskopische Unters. amerikanischer Baumwollsaatkuchen (Winton) 1178. — Unterscheidung verschiedener Transorten mittels der Löslichkeit ihrer Seifen (Boegh und Thorsen) 1179. — Charakteristik einiger Mandel- und verwandter Öle (Lewkowitsch) 1539. — Leinöl (Fendler) 1623.
Seifen. Wertbemessung von Seifen nach dem Reinigungsvermögen (Hillyer) 759. — Analyse der Seifen (Roberto) 1179. — Analyse der Kokos- u. Kernölseifen (Goldschmidt) 1298. — Unters. u. Kalkulation der Seifen und seifenhaltigen Präparate mittels des Seifenanalysators nach C. Stiepel (Stiepel) 1673.
Harn. Nachweis von Eiweifs im Harn (Dufau) 123. — Harnsäurebest. im Urin (Eschbaum) 223. — Volumetrische Harnzuckerbest. (nach Berendt) (Goldmann) 223. — Rk. des menschlichen Harnes unter verschiedenen Ernährungsbedingungen u. ihre quantitative Best. (Auerbach u. Friedenthal) 224. — Harnstoffgehalt des menschlichen Harns (Moor) 225. — Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn (Jolles) 546. — Ermittlung des Eiweifsgehaltes von Flüssigkeiten, insbesondere des Urins (Kwilecki) 621*. — Gröfse und Zus. des nicht „bestimmten Organischen" im normalen Harn (Donzé u. Lambling) 699. — Quantitative Best. von Harnsäure, Harnstoff und Indikan (Behrendt) 761. — Nachweis des Acetons im Harn (Vournasos) 761. — Quantitative Zuckerbest. im Harn (Hegland) 840. — Quantitative Indikanbest. im Harn (Ellinger) 906. — Rk. im Harn

bei der Behandlung mit Resorcin (Adler, R. u. O.) 972. 1109. — Chemie des Kreatinins u. Kreatins im Harn (Folin) 1109. — Nachweis von Urobilin im Harn (Grimbert) 1623.

Fäces. Kalorimetrische Fäcesunters. (Lohrisch) 1374.

Gerichtliche Analyse.

Klinische Analyse. Ultramikroskopische Unters. von Lagg. der Albuminsubstanzen u. Kohlehydrate und Eiweifsbest. bei Albuminurie (Raehlmann) 321.

Technische Analyse.

Prüfung der Kohlen (Bender) 483. — Best. der Trockensubstanz im Torf (Arnts) 549. — Analyse von Appreturen (Pierre) 763. — Chemisch-technische Analyse (Lunge) 1036. — Best. der Feuchtigkeit in Nitroglycerinsprengstoffen (Marshall) 1462.

XIII. Technische Chemie und Patente.

Prinzip der Schraubenwirbelströmung in Anwendung auf ununterbrochene chem.-techn. Vorgänge (Abraham) 404. — Freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Rkk. (Jüptner) 1110. — Chemische Grofsindustrie u. Industrie anorganischer Präparate im 2. Halbjahr 1903 (Rauter) 1675.

Apparate.

Zerkleinerungs- u. Mahlvorrichtungen (Siermann) 226. — Verfahren u Vorrichtung. zum Abscheiden von Luft u. Gasen aus Fll. (Rudelius und Boklund) 327*. — Temperaturregelung in Bleitürmen (Rabe) 484. — Fraktionierte Destillation mit Rückführung des im Dephlegmator kondensierten Prod. (Kunow) 552*. — Kesselmaterial und Kesselkorrosionen (Rinne) 612. — Winkelkörper für Reaktionstürme (Rabe) 764. — Messungen von höheren Temperaturen in der Technik (Rabe) 764. — Abtreibeapp. für Ammoniakwasser (Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Ges.) 1184*. — Trocknung und Dest. fester Körper (Zechmeister) 1234*. — Destillierapparat für Teer u. ähnliche Fll. (Schwarz) 1308*.

Elektrochemie.

Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle (Guénop u. Fournier, gen. Mongin) 63*. — Darst. unmittelbar bearbeitungsfähiger, elektrolytischer Metallniederschläge von beliebiger Stärke unter Anwendung eines Diaphragmas (Lloyd) 1310*.

Herst. lösbarer Verbb. für elektrische Leitungen (Lamm) 619*.

Technologie des Wassers.

Zerstörung von Wasserleitungsröhren (Freund) 484; (Koch) 1463. — Korrosion von Wasserleitungsröhren (Rinck) 1463.

Wasser- und Abwässerreinigung.

Reinigung von Rohwasser (Breyer u. von Wehrstedt) 335*. — Reinigen u. Sterilisieren von Wasser (Koschmieder) 335*. — Erleichterung der Enteisenung von Rohwasser (Bruhns) 416*. — Auflösen von Chemikalien für die Wasserreinigung mit Hilfe von Druckluft (Krause) 490*. — Sterilisation von Wasser mittels ozonisierter Luft oder anderen ozonhaltigen Gasgemischen (Dillan) 621*. — Entfernung der gebundenen H_2SO_4 aus Wasser (Reisert) 1187*. — Verbesserung des Kesselspeisewassers (Mc Gill) 1675. — Selbstreinigung des Flufswassers (Vandevelde) 1675.

Gutachten über die Einleitung des Mainzer Kanalwassers einschliefslich der Fäkalien in den Rhein (Ohlmüller) 322. — Gutachten, betreffend die Beseitigung der Kanalabwässer der Residenzstadt Schwerin (Ohlmüller) 322. — Gutachten über die Einleitung der Mannheimer Kanalwässer in den Rhein (Rubner u. Schmidtmann) 323. — Reinigung von mit Metall, vorzugsweise Zinkstaub in alkal. Lsg. vorbehandelten Abwässern und eiweifshaltigen Fll. (Bayer) 335*. — Wasserreinigung durch Fällmittel (Dehne) 490*. — Biologische Abwasserreinigungsmethoden (Dunbar) 1110. — Reinigung von Schmutzwässern mittels biologischer Filtration unter abwechselnder Belüftung u. Flüssigkeitsdurchlauf (Eichen) 1117*. — Fortschritte in der Reinigung der

Abwässer (Schreib) 1180. — Kläranlage (Biologisches Verfahren mit Faulkammersystem) (Proskauer u. Croner) 1300. — siehe auch: Hygiene u. Nahrungsmittelchemie S. XXXIX.

Filter.

Offene Sandfilter (Marboutin) 1582.

Metalloide.

Fraktionierte Kondensation von Luft in Hinsicht auf die Darst. von O im Handel (Le Sueur) 1468.

Darst. von Alkalihydrosulfiten (Badische) 229*.

Konzentration von Schwefelsäure (Hartmann u. Benker) 226; (Heraeus) 324. — Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren (Badische) 410*. — Fabrikation der Schwefelsäure (Guttmann) 550. — Best. des Säuregehaltes der Gase des Schwefelsäurekammerprozesses (Watson) 764. — Darst. von Schwefelsäureanhydrid u. Schwefelsäure unter Vermittlung von Kontaktsubstanzen (Hölbling u. Ditz) 769*. — Physikalische Chemie des Bleikammerprozesses (Trautz) 1301. — Darst. von Schwefelsäure aus arsenhaltigen Pyriten (Hardwick) 1464. — Meyersches Tangentialsystem für H_2SO_4-Fabrikation (Hartmann u. Benker) 1582.

Darst. von Chlor aus HCl und Luft, bezw. O (Ditz u. Margosches) 974*.

Gewinnung der Salpetersäure durch Umwandlung des atmosphärischen Stickstoffs (Brandt) 550.

Abscheidung des Antimons aus Schwefelantimon durch metallisches Eisen (Cookson) 559*.

Abscheidung von Kohlenstoff aus den Carbiden und B. des Graphits (Ditz) 1181.

Boraxindustrie (Pietrusky) 226.

Darst. von Silicium und Bor in kristallin. Form (Kühne) 64*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam (La Cour) 553*.

Darst. von Alkalimetalloxyden (Badische) 65*. — Darst. von Natriumoxyd (Basler chemische Fabrik) 553*. — Darst. von Natrium durch Elektrolyse schmelzflüssigen Natriumhydrats (The Cassel gold extracting company) 772*. — Brikettierung von Steinsalz (Neimke) 1306*.

Beseitigung der bei der Kalifabrikation sich ergebenden Endlaugen durch Verwendung zum Bergeversatz (Forcke) 61*. — Kaliindustrie im Jahre 1903 (Hagen) 1181.

Darst. von Ammoniumnitrat aus Alkalinitrat u. Ammoniumsulfat (Roth) 618*.

Verarbeitung von Hartsalz und gemengter Kalirohsalze auf Chlorkalium (Bauer) 764. — Darst. von festem und dichtem Bergversatz bei der Gewinnung von Karnallit (Salzbergwerk Neu-Staßfurt) 768*.

Darst. von Strontianhydrat aus Strontianrückständen (Gaertner) 1114*.

Darst. von Magnesium- u. Zinksuperoxyd auf elektrolytischem Wege (Hinz) 1305*.

Elektrolytische Gewinnung von Aluminium (Gin) 559*. — Techn. Verarbeitung des Alaunsteins von Beregszász (Ungarn) auf Alaun u. schwefelsaure Tonerde (Trögler) 841.

Glas- und Tonwaren.

Glasindustrie im Jahre 1903 (Dralle) 841. 1675. — Widerstandsfähigkeit verschiedener Glassorten gegen Druck (Bradley u. Browne) 1464.

Progressive Magerung der Tone mit Chamottesand (Mühlhaeuser) 125. — Einfl. des Wassergehaltes beim Pressen der Steine (Mühlhaeuser) 484.

Phosphate, Dünger.

Herst. eines Düngemittels aus Mineralphosphaten (Palmaer) 292*. — Gewinnung von stickstoffhaltigem Dünger aus Melasseschlempe (Vasseur) 412*.

Zemente, Kitte, Baumaterialien.

Thermische Wirksamkeit eines rotierenden Zementofens (Richards) 765.

Einfluß der Feinheit des Mahlens auf das Brennen des Portlandzementes (Campbell u. Ball) 59. — Analysen von Materialien für die Portlantzementindustrie (Hillebrand) 59. — Hochofenschlacke u. Portlandzement (Gary) 550. — Darst. von Portlandzement (Timm) 778*. — Darst. von Zement (Müller) 1256*. — Darst. von Zement aus Schlacke (Passow) 1310*. — Asbestzement (Fischer) 1464. — Darst. von Portlandzement durch Brennen von wassergekörnter Hochofenschlacke mit oxydierender Flamme (v. Forell) 1508*. — Darst. gefärbten Sorelzementes (Abel, Janson u. Rocke) 1540*. — Prüfung des Portlandzementes (Gemmell) 1675.

Herst. von Kunststeinen (Reinke) 621*. — Darst. von Ultramarin etc. (Projahn) 910*. — Normalkalk (Gary) 1302.

Kalksandsteinfabrikation (Schoch) 924;

(Schön) 324. — Siloxikon, ein neues, feuerfestes Material (Krell) 1582.

Salze schwerer Metalle.

Darst. einer l. Eisenarsenverb. (Spiegel) 65*. — Umwandlung von Chromeisenstein in Kaliumchromat (Chem. Fabrik Griesheim Elektron) 1306*.
Darst. von Bleiweifs unter Verwendung der bei der Spiritus- u. Prefshefenfabrikation sich verflüchtigenden Gärungsdämpfe (Munsche) 1467*.

Metallurgie.

Metallurgie u. Hüttenkunde im Jahre 1903 (Neumann) 324. 1676.

Aufbereitung.

Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan (Brühl) 701*. — Behandlung geschm. Metalle in einem mit saurem Futter und einem mit basischem Futter ausgekleideten Bessemerofen (Carson, Miller u. Hurst) 769*. — Aufbereitung von Erzschlämmen unter Zuhilfenahme von Ölen oder Fetten und W. (Haultain u. Stovel) 845*. — Auslaugen von Metallen aus Erzen oder anderen metallhaltigen Stoffen auf elektrolytischem Wege (Ganz & Co.) 849*. — Flammofen zur Behandlung von Erzen, Metallen etc. mit Luft oder gasförmigen Stoffen (Mark) 1116*. — Behandlung von Erzen, Metallen u. dgl. im elektr. Ofen (v. Siemens) 1185*. — Fortschritte im Metallhüttenwesen im Jahre 1903 (Schnabel) 1302.

Eisen.

Eisen u. Wasserstoff (Wedding u. Fischer) 59. — Reinigung fl. Eisens (Frumkin) 70*. — Darst. der Metalle der Eisengruppe im elektr. Ofen (Syndicat de l'acier Gérard) 329*. — Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen Eisens (Kunze u. Danziger) 559*. 1678*. — Wirkung des Kalksteinzuschlags auf das Schmelzen beim Kupolofenschmelzen (Wüst u. Sulzer-Grofsmann) 612. — Kohlen fl. Eisens durch Einleiten von Acetylen (Burton u. Hartley) 619*. — Elektrischer Ofen zum Frischen von Roheisen (Gin) 619*. — Darst. von Ferrosilicium aus Pyrit und Sand (Amberg) 1302.
Zus. der Schlacken bei der Ferromanganerzeugung (Wittmann) 404.
Gase in Roheisen (Münker) 614.
Festigkeit und Struktur des Gufseisens (Wüst u. Leyde) 614.
Ofen zur direkten Erzeugung von schmiedbarem Eisen u. Stahl (Limberger) 412*. — Darst. von Antifriktionsmetallen aus Kupfer, Zinn, Blei und Antimon unter Zusatz von Eisen (The Francis Eye Comp. lim.) 560*.
Konstitution u. Eigenschaften des Siliciumstahls (Guillet) 405. — Darst. von chromarmem Flufseisen u. Flufsstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen (Massenez) 413*. — Darst. von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege (Neuburger) 841. — Konst. und Eigenschaften des Vanadiumstahls (Guillet) 842. — Bruchfestigkeit von Metallen (Perot u. Lévy) 1037. — Einfluss von S und Mn auf Stahl (Arnold und Waterhouse) 1111. — siehe auch: Thermochemie, S. VIII.

Unedle Metalle.

Verhüttung von Zinkerzen mit Chlornatrium (Kissling) 484. — Ununterbrochene Dest. von Zink in elektrischen Strahlungsöfen (de Laval) 700*. — Gewinnung von reinem Schwefelzink aus schwefelsauren Lsgg. (The Waring chemical company) 850*. — Darst. von ZnO durch Auslaugen von gerösteten Zinkerzen oder anderen Zn-haltigen Massen mit sauren Alkalisulfatlsgg. u. Fällen des Zn mittels NH_3 (Ellershausen u. Western) 1383*. — Metallurgie des Zn (Brandhorst) 1464. — Verarbeitung von Pb u. Ag enthaltenden Zn-Erzen durch Reduktion des Pb- u. Ag-Gehaltes unter Verschlackung des Zn-Gehaltes (Armstrong) 1507*.
Bettssches elektrolytisches Verf. zum Reinigen von Blei (Pietrusky) 842.
Elektrolytische Kupferraffination (Schwab u. Baum) 126. — Kupfergewinnung mit Hilfe des Konverterprozesses (Kroupa) 485. — Verarbeitung der kupferhaltigen Grubenwässer in Schmöllnitz (Oberungarn) (Buddäus) 1111.
Reduzieren von Metallverbb. oder Einschmelzen von Metallen im elektrischen Ofen (Siemens & Halske) 621*. — Darst. von massiven Körpern aus Wolfram u. Blei (Polte) 772*. — Darst. von Titanverbb. (Spence & sons, lim.) 846*. — Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhalt. Schlacken und Aschen aller Art (Brandenburg u. Weylandt) 849*. — Darst. von Nickelcarbonyl u. metallischem Nickel (Dewar) 1048*. — Chlorierung von Schwefelmetallen auf nassem Wege (Allgem. Elektrometallurg. Ges.) 1116*. — Darst. von Ti aus seinen O-Verbb. auf elektrolytischem Wege (Borchers u. Huppert) 1383*.

Aluminiumbronze zur Herst. von Rakeln (Vogt & Cie.) 136*. — Herst. von Eisenmangan (Gin) 232*. — Manganbronze u. Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen (Heusler) 1181.

Edle Metalle.

Darst. von Edelmetallen aus edelmetallhaltigen Erzen (Wallis) 1186*.
Lag. von Silber aus blei- u. silberhaltigen Mineralien durch die Waschwässer (Doanides) 325.
Die Witwatersrandgoldindustrie vom bergwirtschaftlichen Standpunkte aus (Liebenam) 615. — Fortschritte in der Metallurgie des Goldes am Witwatersrand (Loevy) 1181.

Verarbeitung der Metalle.

Metallbearbeitung (Stockmeier) 1037.
Darst. eines metallisch leitenden Überzugs auf schlechten Leitern oder auf Leitern zweiter Klasse (Sander) 413*. — Rotfärben kupferner u. verkupferter Gegenstände (Kahlbaum) 772*. — Darst. von mit Aluminiumbronze überzogenen Kupferblechen oder -körpern (Deutsche Wachwitzmetall-A.-G.) 975*.

Zuckerfabrikation.

Bewertung und Einteilung der Abwässer der Rübenzuckerfabriken nach ihrer chem. Zus. (Lichowitzer) 405. — Zuckerfabrikation im Jahre 1903 (Wolfmann) 1676.
Zuckerverluste im Raffinationsbetriebe (v. Lippmann) 226. — Spaltungsprodd. des Karamelans (Stolle) 227. — Chemische Natur der Überhitzungsprodd. des Zuckers (Stolle) 227. — Wertschätzung des Kristallzuckers für seine Verarbeitung auf Raffinade (Wasilieff) 227. — Menge des nicht vergärbaren Zuckers in den Zuckerrohrmelassen (Pellet u. Meunier) 228. — Milchzucker-Fabrikation (Knoch) 325. — Verf. zum Abpressen von Rübenschnitzeln (Gotsche) 336*. — Herst. von kolonialzuckerähnlichen Prodd. aus Rübenzucker (Winter) 336*. 778*. — Verarbeitung von Sirupen in der vergangenen Kampagne (Weyr) 405. — Lagerungsversuche mit Rohzucker (Herzfeld) 406. — Schnelle Kristallisierung ohne Bewegung (Lambert) 406. — Gewinnung konzentrierten Saftes aus getrockneten Rübenschnitzeln oder Schnitzeln anderer zuckerhaltiger Pflanzen (Lafeuille) 560*. — Verf. u. App. zur Behandlung von Zuckersäften (Loumeau) 560*. — Auftreten des Spaltpilzes Chrenothrix polyspora im Luftpumpenwasser einer Zuckerfabrik (Stift) 615. — Fortschritte der Rübenzucker-Fabrikation (v. Lippmann) 842; (Claassen) 1303. — Einw. des Kalkes auf gewisse Stickstoffsubstanten der Rübensäfte (Sellier) 842. — Best. der Reinheit des Saftes der Zuckerrübe (Pellet) 843; (Hermann) 1582. — Wertschätzung des Kristallzuckers für seine Verarbeitung auf Raffinade (Abraham) 1038. — Verschiedene Raffinationsmethoden (Aulard) 1038. — Veränderung von Rohzucker beim Lagern (Strohmer) 1111. — Extraktion von Zucker mittels Elektrizität (v. Schwerin) 1117*. — Preßverfahren zur Gewinnung reiner konz. Rübenrohsäfte und wasserarmer zuckerhaltiger Preßrückstände (Steffen) 1187*. — Verarbeitung der Grünsirupe nach den Verf. von Karlik-Czapikowski (Andrlik u. Stanek) 1303. — Nichtzuckerstoffe des Rübensaftes im Jahre 1903 (Ulrich) 1303. — Zus. einiger Proben getrockneter Diffusionsschnitte, Rübenköpfe und Rübenkopfblättergemische (Stift) 1465. — Best. der sogenannten unbestimmten Verluste (Hanus u. Hruska) 1676.

Kohlehydrate.

Darst. löslicher Stärke mit Hilfe von Chlorgas (Kindscher) 976*. — Reinigen von Rohstärkemilch durch Centrifugieren (Schrader) 976*. — Stärkefabrikation (Hanow) 1583.
Darst. von Zellstoff aus Alfa oder ähnlichen Pflanzen für die Papierfabrikation (de Montessus de Ballore) 1117*. — Darst. von Zellstoff aus Stroh, Holz etc. u. Behandlung schwer bleichbarer Faserstoffe für Zwecke der Papierfabrikation (Braun) 1467*.

Produkte der Gärung.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe in den letzten 3 Jahren (Mohr) 551. — Darst. alkoholfreier gegorener Getränke unter Verwendung von Pilzen der Gattung Sachsia (Mierisch u. Eberhard) 845*.
Techn. Biologie (Lindner) 228. 1675. — Abscheidung von Eiweiß aus Hefeextrakt (Pharmaceutisches Institut. Gans) 1507*.
Spiritus- und Preßhefenfabrikation (Heinzelmann) 325. — Gewinnung von für die Spiritusfabriken verwendbaren Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen (Gentzen u. Roth) 410*. — Darst. leicht verdaulicher Schlempen (Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland) 974*. — Zus. des Alkohols aus Wein-

trestern (Roncali) 1038. — Denaturierung des Alkohols (Duchemin) 1588.
Kohlensäure in der Mälzerei (Bleisch) 615. — Harztrübung im Bier (Will) 687. — Darst. eines diastasereichen Malzextraktes (Sobotka) 768*. — Zinntrübung im Bier (Dinklage) 1466. — Eiweifstrübung im Bier durch Metalle (Schoenfeld) 1465. — Bierfiltration (Sellenscheidt) 1465. — CO_2 im Bier (Langer) 1583.
Würzegewinnung aus Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz hergestellt ist (Lapp) 617*. — Lsg. der Stickstoffsubstanzen des Malzes (Pierre) 1112. — Malzverfälschung durch Arsen (Baker u. Dick) 1308.
Ergebnisse der Weinstatistik für 1900 u. 1901 325. — Aufgekochte Weine (Sabattini) 551. — Trübungen der Schaumweine (Mathieu) 1583. — Pasteurisieren von Traubenmosten (Wortmann) 1583.

Fette und Wachs.

Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Säuren durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Ferments in Gegenwart von Wasser (Lodholz) 1048*. — Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Materialien (Kirchner) 1309*. — Technische Fortschritte auf dem Gebiete des Wollfettes (Margosches) 1374. — Fermentative Fettspaltung (Hoyer) 1375.
Theorie des Verseifungsprozesses (Lewkowitsch) 126. 1039; (Balbiano) 615. 1466. — Fette u. fette Öle (Bornemann) 325. 1584. 1676. — Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren u. Alkohole (Vereinigte Chem. Werke) 332*. — Tunesische Olivenöle (Milliau) 406. 1026. — Darst. von Stearin aus Fettsäuren mittels Alkohol (Pastrovich) 407. — Anreicherung von unverseifbarem Fett in Extraktöl (Wengraf) 407. — Überführung von Ölsäure u. ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure (Hartl jun.) 490*. — Raffinieren von Cottonöl (Krümmel) 843. — Darst. von Fett u. Öl aus Fischabfällen (Edson) 1047*. — Veränderung fetter Öle mittels Bakterien (Meusel) 1047*. — Starke Oxydation von Fll.; Ausscheidung von Niederschlägen durch Oxydation (Holle) 1585*.
Emulgierungsvermögen der Seife (Donnan) 60. — Darst. von nichtätzenden, aktiven Sauerstoff entwickelnden Seifen (Giefsler u. Bauer) 1047*. — Darst. von Spiritusseife von hohem F. (Wolff) 1047*. — Darst. kieselsäurehaltiger Seifen (Stiepel) 1112.

Organische Präparate verschiedener Art.

Chemische Industrie organischer Prodd. in den Vereinigten Staaten (Vieweg) 1676.
Fabrikation der Cyanide (Grossmann) 551. — Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitskulturen bereiteten bakterientötenden Stoffen aus ihren Lagg. (Emmerich) 332*. — Herst. eines Heilserums (Kalle & Co.) 332. — Verf., Sera für den Nachw. bestimmter Blutarten herzustellen (Kurtek) 333*. — Darst. von als Anstrich-, Imprägnierungsmittel, bezw. als Desinfektionsmittel zu verwendeten Metallseifenlsgg. (Raupenstrauch) 620*. — Darst. von Lsgg. sonst unlöslicher oder schwer löslicher Antiseptika (Chemische Werke Hansa) 621*. — Darst. von Formaldehyd-Wismut-Eiweifsverbb. (Kalle & Co.) 1185*.

Nahrungsmittel.

Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen, assimilierbaren Phosphorverbb. (Posternak) 327*. — Darst. eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genufsmittels aus Milch (Eichelbaum) 416*.
Herst. eines haltbaren Melassefuttermittels aus Magermilch (Ring) 136*.

Färberei.

Theorie des Färbeprozesses (v. Georgievics) 60; Berichtigung dazu (Binz u. Schroeter) 1118. — Türkischrotöl u. die Einw. konz. Schwefelsäure auf Olivenöle (Herlitig) 228. 616. — Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser in seinen Beziehungen zur Theorie des Färbevorganges (Bilts) 1039. 1584. — Färbereichemie (Binz) 1466.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Die zinnökonomische Frage und die repetierte Zinnbeizung (Heermann) 228. — Reduktionsvermögen der Hilfsbeizen (Schnabel) 325. — Beizen mit seltenen Erden (Baskerville und Feust) 1182. — Bleichpulverlagg. (Griffin) 1308 — Basizität, Basizitätszahl und ihre Rolle bei der primären Metallbeizung (Heermann) 1304.

Färben, Appretieren, Drucken.

Färben von Schwefelfarbstoffen in der Küpe (Farbwerke) 62*. — Färben von Pflanzenfasern, Seide u. ähnlichen animalischen Fasern mit Beizenfarbstoffen (Knapstein) 62*. — Herst. weifser und farbiger Reserven (Öhler) 62*. — Ätzen

von Indigo mit Ferricyankalium und Ätznatron (Prud'homme) 408. — Verhalten pflanzlicher u. tierischer Fasern zu Teerfarbstoffen (Behrens) 479. — Erzeugung eines Rosa auf Indigo (Schumacher) 485*. — Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen (Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse) 552*. — Zerstäubungsverfahren beim Färben von Stoffen und Ketten (Cadgène) 616; (Knapstein) 843. — Breitfärbevorrichtung mit Gewebericklauf (Jigger) für Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 617*. — Appretieren u. gleichzeitiges Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinstfasern (Carmichael, R. S., J. H. u. F. R.) 618*. — Ätzen von Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten (Binz) 765. — Die auf der Faser entwickelten illuminierbaren braunen Azofarben (Schmid) 765. — Färben von Pelzen, Haaren und Federn (Farbwerke) 768*. — Anwendungsarten der Viskose im Zeugdruck (Haller) 1040. — Photographie im Dienste des Zeug- und Tapetendrucks (Guertler) 1304. — Avivieren der Seide u. Baumwolle (Knapstein) 1304. — Anwendung von Hydrosulfit (Höchst) (Alliston) 1376. — Erhöhtes Anfärben der mercerisierten Baumwolle (Schaposchnikoff u. Minajeff) 1584.

Farbstoffe, künstliche.

Farbstoffe (Schwalbe) 326. 1677; (Reverdin) 409. 1377. — Herst. benzin- u. fettlöslicher Farbstoffe (Gronewald & Stommel) 331*. — Darst. von orangegelben, basischen Farbstoffen (Anilinfarben etc. Geigy & Co.) 770*. — Teerfarbenfabrikation (v. Georgievics) 1304.

Monoazofarbstoffe. Darst. nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus Acidyl-p-aminophenolen (Dahl & Co.) 233*. — Darst. von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 413*. — Darst. von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoasiminobenzolrest enthalten (Kalle & Co.) 413*. — Darst. von substantiven Monoazofarbstoffen aus Acet-p-aminophenyloxynaphtylharnstoffmonosulfosäure (Ges. f. chem. Industrie) 488*. — Darst. eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes für Wolle (Cassella & Co.) 700*. 1308*. — Darst. eines gelben, besonders für die Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs (Farbwerke) 1044*. — Darst. von gelben bis orangegelben Säureazofarbstoffen (Farbwerke) 1115*. — Elektrolytische Darst. von Azofarbstoffen (Löb) 1377. — Darst. eines beim Nachchromieren blau werdenden Monoazofarbstoffes (Badische) 1382*. — Darst. von Monoazofarbstoffen aus 2,3-Oxynaphtoesäure, (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 1430*. — Darst. eines Monoazofarbstoffs aus Anthranilsäure und p-Kresol (Badische) 1430*.

Polyazofarbstoffe. Darst. von Disazofarbstoffen für Wolle aus o-o-Diamino-p-phenolsulfosäure (Farbwerke) 135*. 414*. 487*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus 6-Chlor-2-nitro-4-aminophenol (Chem. Fabrik vorm. Sandoz) 238*. — Darst. von Baumwolle direkt färbenden Polyazofarbstoffen (Kalle & Co.) 488*. — Darst. nachchromierbarer Disazofarbstoffe (Badische) 1044*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Aminonaphtoldisulfosäure K und Nitroaminosalicylsäure (Kalle & Co.) 1044*. — Darst. von schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Trisazofarbstoffen aus Acetyltriaminobenzol (Farbenfabriken) 1382*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe aus 2,5,7-Aminonaphtolsulfosäure (Oehler) 1506*.

Oxyazofarbstoffe. Darst. von Oxyazofarbstoffen (Badische) 619*.

Schwefelfarbstoffe. Herst. von Schwefelfarbstoffen (Löster) 234*. — Darst. gelber Schwefelfarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 234*. 1236*. — Darst. dunkelblauer bis schwarzer Schwefelfarbstoffe (Lauch) 235*. — Darst. brauner, substantiver Schwefelfarbstoffe (Badische) 236*. — Darst. von Baumwolle direkt bläulicholivgrün bis olivgelbbraun färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen (Gesellschaft für chem. Industrie in Basel) 330*. — Darst. schwarzer Schwefelfarbstoffe (Badische) 415*; (Kalle & Co.) 1236*. — Darst. schwefelhaltiger blauer Farbstoffe (Kalle & Co.) 415*; (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 848*; (Cassella & Co.) 1467*. — Entwicklung der Schwefelfarben (Bots) 1377.

Baumwollfarbstoffe. Darst. eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 234*. 235*. — Darst. schwefelhaltiger substantiver Baumwollfarbstoffe (Kalle & Co.) 235*. — Darst. eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffs (Kalle & Co.) 415*. — Darst. blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Badische) 1185*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Darst. blauer bis blauschwarzer Farblacke (Oehler) 489*. — Verwertung der Überreste der Lichtkohlen der Bogenlampen (Peters) 620*. — Darst. von Lacken aus Schwefelfarbstoffen (Farbwerke) 1186*.

Firnis, Sikkative, Klebemittel und Farbstifte. Fortschritte der Lack-

und Firnisindustrie (Schick) 1584. — Leimindustrie (Kissling) 1625.
Darst. von Farbstiften (Leuchs & Co.) 489*.

Photographie.

Zus. der durch Chromsalze unlöslich gemachten Gelatine und Theorie der Belichtung der mit Metallchromaten versetzten Gelatine (Lumière u. Seyewetz) 126. — Ersatz von Alkalien durch Ketone und Aldehyde in photographischen Entwicklern (Löbel) 326; (Lumière, A. und L., und Seyewetz) 551. — Herst. lichtempfindlicher Halogensilbergelatine (Elektro- und photochem. Industrie) 335.* — Darst. klarer Agarlsgg. (Maetschke) 489*. — Photographischer Entwickler (Farbenfabriken) 701*. — Konstitution der reduzierenden Substanzen, welche das latente Bild ohne Zusatz von Alkali entwickeln (Lumière, A. u. L., und Seyewetz) 1041. — Fortschritte der Photographie (Englisch) 1182. — Pyrogallolentwickler und eine Ursache der Schleierbildung durch diesen (Vaubel) 1182. — Darst. von Entwicklerfarbstoffen, die ein Aminoarylacidyl-, bezw. Aminoarylaminosacidylradikal enthalten (Gesellschaft für chem. Industrie Basel) 1381*. — siehe auch: Photochemie S. VII.

Harze und ätherische Öle.

Herst. leicht und haltbar emulgierender wasserl. äth. Öle und Harzöle (Gesellschaft zur Verwertung der Boleyschen wasserl. Mineralöle und KW-stoffe) 332*. 490*. — Schwefel in Kautschukwaren (Weber) 551. — Kautschuk-, Guttapercha- und Balataindustrie (Esch) 1182. — Dest. von Kolophonium mit Zinkstaub (Stiepel) 1466.

Riechstoffe.

Darst. synthetischer Blumengerüche (Haarmann und Reimer) 1507*.

Faserstoffe.

Textilindustrie (Sievern) 326; (Süvern) 1675.
Einfl. der Mercerisation auf Oxyzellulose (de Micheli) 126. — Feuersichermachen von Rohbaumwolle, baumwollnen Gespinsten oder Geweben (Perkin jun., Whippe Brothers und Tod) 1184*. — Glanz, Färbeeigenschaften und strukturelle Veränderungen durch Einw. von mercerisierenden und anderen Fll. auf Baumwolle (Hübner und Pope) 1625.
Fleckenbildung auf Seidenstoffen (Gnehm) 127.
Normalpapier (Hersberg) 1304.

Künstliche Massen.

Herstellung plastischer Massen aus Kaseïn (Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien) 236*.

Zelluloid.

Darst. von unentzündlichem, bezw. schwer entzündlichem Zelluloid (Pillion) 1116*. — Löslichkeit des Zelluloids (Flemming) 1182.

Künstliche Seide.

Künstliche Seide (Thiele) 772*; (Matthews) 1305.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Carburierverfahren (Thiem) 558*. — Heizung und Beleuchtung (Keppeler) 1676.
Dest. der böhmischen Braunkohle (Hodurek) 1188. — Kunstkohlenfabrikation (Zellner) 1466.
KW-stoffe im Petroleum von Lousiana (Coates u. Best) 60. — Fraktionierte Trennung der Petroleumkohlenwasserstoffe in der Kälte (Charitschkoff) 409; (Zalosiecki) 1041. — Versuche, die Crackdest. betreffend (Singer) 409. — Pfälzer Rohpetroleum (Künkler) 843. — Schwefelsäureester im Petroleum des Handels (Heusler u. Dennstedt) 1183. — Festmachen von Fll., insbesondere KW-stoffen und Alkoholen mittels natriumsilikathaltiger Natronseifen (Raynaud) 1505*. — Zus. der Naphta und des Erdgases von Berekei (Charitschkoff) 1627. — Chemie und Technik des Erdöls und der Mineralöle (Holde) 1675.
Entwässerung von Torf auf elektroosmotischem Wege (Farbwerke) 1042.* — Verkohlung von Torf durch Erhitzung unter Luftabschluſs (Fritz) 1042*. — Torfgasbetriebe für groſse elektrische Zentralen (Frank) 1183. — Torfverkohlung (Heine) 1677.
Trennung der Phenole des Steinkohlenteers von den Neutralölen (Chem. Fabrik Ladenburg) 134*. — Braunkohlenteerindustrie (Graefe) 1183. — Braunkohlenteer (Ihlder) 1466. — Industrie der Teerprodd. (Russig) 1676.
Reinigung und Trocknung von heiſsen Gasen (Theisen) 63*. — Verf. zur Entschweflung von neben S teerige Bestandteile enthaltenden Massen (Maybluh) 327*. — Zusatz von Wassergas in den

gasenden Kohlengasretorten (Croissant) 409. — Cyangew. nach dem Buebschen Verf. im Gaswerk Hannover (Körting) 616. — Selbsttätige Carburierung von Gasen (La société anonyme des huiles minérales de Colombes) 700*. — Verwertung des Bitumens aus Kupferschiefer, Alaunschiefer etc. (Frank, Marckwald und Ziegler) 771*. — Darst. von Heizgas (Schlör) 771*. — Darst. eines brennbaren Gases aus flüssigen Brennstoffen und Verbrennungsgasen (Wienand) 772*. — Auswaschung des Cyans aus dem Gase (Feld) 766. 907. — Fortschritte der Gasindustrie (Schilling) 1183. — Gasreinigung (Bärenfänger) 1627.

Ökonomische Beschickung der Wassergasgeneratoren mit Dampf (Mc Kee) 552. — Mängel des Wassergases für Laboratoriumsgebrauch (Chikashige und Matsumoto) 844. — Darst. von Wassergas nach den Systemen Dellwick-Fleischer und Strache in Theorie und Praxis (Placidi und Kettner) 1305.

Luftgas, seine Herst. und Verwendung (Thiem) 616.

Entschwefelung der Rauchgase mittels mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes (Pollacsek) 63*. — Abhängigkeit der Leuchtkraft des Gasglühlichts vom Heizwert des Gases (Sainte-Claire Deville) 766.

Vorzüge der Gasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung (Schmatolla) 844.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Darst. von Sprengstoffen aus Rhodanverbb. (Rheinische Dynamitfabrik Cöln) 773*. — Fortschritt der Sprengtechnik mit der Entwicklung der organischen Chemie (Will) 844; Berichtigung dazu (Fichter) 1377. — Schnelles Entsäuern u. Stabilisieren von Schießbaumwolle, Kollodiumwolle etc. (Selwig) 1187*. — Schießpulver und Sprengstoffe (Kelbetz) 1305; (Guttmann) 1677. — Explosivtechnik, Zerkleinerung der Materialien (Dupré) 1628. — Spreng- und Zündmittelwesen (Hess) 1628. — Zersetzungsprodd. und Verbrennungstemperatur einiger rauchloser Pulver (Macnab u. Leighton) 1677.

Leder und Gerberei.

Gerbwert von griechischer und Smyrnavalonia und die Werte ihrer Becher u. Schuppen (Parker und Leech) 127. — Gerbwert verschiedener Myrobalanensorten (Parker u. Blockey) 127. — Ameisensäure in der Lederfärberei (Lamb) 128. — Wissenschaft und Gerberei (Wood) 128. — Verhalten von Myrobalanenextrakten bei der Aufbewahrung unter verschiedenen Verhältnissen (Paessler) 326. — Quebracho colorado (Schmidt) 552. — Verwendbarkeit der Mangrovenrinde als Gerbmaterial (Paessler) 907. — Ununterbrochene Extraktion von Gerbmitteln durch Zentrifugalkraft (Bögel) 1186*.

Verschiedenes.

Alte Brote (Lindet) 326. — Verminderung des Nikotingehaltes gebrauchsfertiger Tabakfabrikate (Falk) 975*. — Benzinbrände (Just) 1188.

Patente.

Seite 61. 128. 229. 327. 410. 485. 552. 617. 699. 768. 845. 908. 974. 1042. 1118. 1184. 1234. 1305. 1377. 1429. 1467. 1505. 1540. 1585. 1677.

Bibliographie.

Seite 136. 236. 386. 622. 701. 778. 850. 976. 1118. 1188. 1311. 1384. 1431. 1468. 1506. 1588. 1628. 1678.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
A. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
AZ. Acetylzahl.
B. Bildung.
Best. Bestimmung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
EZ. Esterzahl.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
SZ. Säurezahl.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
VZ. Verseifungszahl.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den **Schlufscitaten** werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das **erste** (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das **zweite** (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [8/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Physiologische Chemie.

Canzoneri (F.) und Perciabosco (F.), Substanzen, welche das Öl in den Sesamsamen begleiten 45.

Weis (F.), Beziehung zwischen der Lichtintensität und der Assimilationsenergie bei den verschiedenen biologischen Typen angehörenden Pflanzen 46.

Hébert (A.) und Charabot (E.), Einfluſs der Natur der äuſseren Umgebung auf die organische Zus. der Pflanze 46.

Höber (R.), Hydroxylionen des Blutes 47.

Hirsch (R.), Glykolytische Wirkung der Leber 47.

Seifert (Ch.) u. Gies (W. J.), Verbreitung des Osseomukoids 48.

Stoklasa (J.), Aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierte gärungserregende Enzyme 48.

Simaček (E.), Cohnheim „Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas" 48.

Hawk (P. B.), Zeitliche Verhältnisse des Eiweiſsstoffwechels 48.

MacCallum (J. B.), Einw. von Purgativsalzen auf Kaninchen und die Gegenwirkung durch Calcium 49.

Analytische Chemie.

Root (J. E.), Elektrochemische Analyse und die Spannungsreihe 50.

Benedict (St.) und Snell (J. F.), Methode zur Best. von Chloriden, Bromiden und Jodiden 51.

Bruining (B. J.), Nachw. von Jodsäure in Salpetersäure 51.

Blunt (W. A.), Rk. der Nitrite 51.

Thomson (W.), Versuche zum Nachw. und zur annähernden Best. geringer Arsenmengen in Malz, Bier und Futtermitteln 52.

Leduc (E.), Einfache Schnellmethode zur Unterscheidung von fettem und hydraulischem Ätzkalk 52.

Urbain (G.) und Lacombe (H.), Scharfe Trennung in der Reihe der seltenen Erden 52.

Hartwell (B. L.), Verhalten des Cers, Lanthans, Neodyms, Praseodyms, Thoriums und Zirkons gegen organische Basen 53.

Hollard (A.), Analyse des Handelsnickels 54.

Copalle (A.), Anwendung der Bleiglätte bei der trocknen Bleiprobe 55.

Mulder (E.), Neue Rk. auf Silberdioxyd (Ag_2O_2) 55.

Jorissen (A.), Empfindliche Rk. des Titans. Gegenw. von Titanverbb. im Lütticher Steinkohlenbecken 55.

Seiler (F.) und Verda (A.), Phosphormolybdänsäure, ein Reagens zur Charakterisierung der Aminogruppe 55.

Hirschsohn (E.), Trichloracetal-Chloralhydrat, ein Reagens auf Myrrhe 56.

Alcock (F. H.), Calciumchloridprobe für l. Citrate 57.

Dare (A.), Best. der Basicität des Blutes 57.

Fendler (G.), Best. von Eiweiſsstoffen, Milchzucker und Salzen in Butter und Margarine 58. — Nachw. von Eigelb in Margarine 58.

Lyons (A. B.), Verbesserte Methode zur Prüfung alkaloidhaltiger Drogen 58.

Siemssen (H.), Toxikologischer Nachw. von Cocain 58.

Technische Chemie.

Campbell (E. D.) und Ball (S.), Einfluſs der Feinheit des Mahlens auf das Brennen des Portlandzements 59.

Hillebrand (W. F.), Kritische Übersicht über die zweite Serie der auf Veranlassung der New-York-Section of the Society of Chemical Industry ausgeführten Analysen von Materialien für die Portlandzement-Industrie 59.

Wedding (H.) und Fischer (Th.), Eisen und Wasserstoff 59.

Donnan (F. G.), Emulgierungsvermögen der Seife 60.

v. Georgievics (G.), Theorie des Färbeprozesses 60.

Coates (Ch. E.) und Best (A.), KW-stoffe im Petroleum von Louisiana 60.

Patente.

Zehnpfund (K.), Spiritus-Bunsenbrenner, bei welchem der untere Teil des Verdampfers U-förmig ausgebildet ist 61*.

Forcke (A.), Beseitigung der bei der Kalifabrikation sich ergebenden Endlaugen durch Verwendung zum Bergeversatz 61*.

Knapstein (C.), Färben von Pflanzenfasern, Seide und ähnlichen animalischen Fasern mit Beizenfarbstoffen 62*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Färben von Schwefelfarbstoffen in der Küpe 62*.

Oehler (K.), Darst. eines echten, blauschwarzen Farbstoffes auf der Faser 62*. — Darst. weiſser und farbiger Reserven 62*.

Pollacsek (E.), Entschwefelung der Rauchgase mittels mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes 63*.

Theisen (E.), Reinigung und Trocknung von heiſsen Gasen 63*.

Guénod (H.) und Fournier (Ch.) gen. Mongin, Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle 63*.

Kühne (K. A.), Darst. von Silicium und Bor in kristallinischer Form 64*.

Feld (W.), Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbb. 64*.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Röfsler, Direkte Darst. von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle 64*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Alkalimetalloxyden 65*.

Spiegel (L.), Darst. einer löslichen Eisenarsenverb 65*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik,

Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsäuren 65*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von chlorierten Benzylsulfosäuren 65*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Kondensationsprodd. aus Anthrachinon-β-sulfosäure und primären aromatischen Aminen 66*.

Vorländer (D.) und Mumme (E.), Darst. von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 66*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Reduktion der Bromsubstitutionsprodd. von Indigo 67*.

Kalle & Co, Darst. schwefelreicher Spaltungsprodd. aus nativen und denaturierten Eiweifskörpern 67*.

Merck (E.), Darst. der Monoalkylbarbitursäuren 68*. — Darst. der CC-Dialkylbarbitursäuren 68*. 69*.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. von Nitronitraminen, bezw. Nitraminen der Anthrachinonreihe 69*.

Frumkin (I.), Reinigen flüssigen Eisens 70*.

Namenregister.

Alberda van Ekenstein, W. 14.
Alcock, F. H. 57.
Angeli, A. 24. 25. 40.
Angelico, F. 24. 25. 40.
Archetti, A. 23.
Arndt, K. 10.
Austin, P. C. 35.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 65. 69.
Ball, S. 59.
Bamberger, E. 16. 18. 19.
Bancroft, W. D. 3.
Barmwater, F. 3.
Barrowcliff, M. 32.
Bates, F. J. 6.
Baur, E. 13.
Becquerel, H. 6.
Benedict, St. 51.
Berndt, G. 5. 10.
Best, A. 61.
Blanksma, J. J. 14.
Blasdale, W. C. 39.
Blunt, W. A. 51.
Bolton, W. v. 7.
Bourgeois, E. 22.
Brachin, M. 43.
Bruining, B. J. 51.
Buchner, E. 40. 42.
Burgess, C. F. 2.
Busch, M. 26.
Campbell, E. D. 59.
Calvello, C. 40.
Canzoneri, F. 45.
Carapelle, E. 24.
Caven, R. M. 22.
Charabot, E. 46.
Claude, G. 8.
Coates, Ch. E. 60.
Copalle, A. 55.
Dare, A. 57.
Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Röfsler 64.
Donnan, F. G. 60.
Eichwald, E. 23.
Emich, F. 4.
Euler, H. 21.
Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. 66.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 62. 65. 67.
Feld, W. 64.
Fendler, G. 58.
Fischer, Th. 59.
Forcke, A. 61.
Fournier, Ch. gen. Mongin 63.
Fox, Ch. J. 8.
Frei, J. 19.
Frumkin, I. 70.
Georgievics, G. v. 60.
Geronimus, J. 42.
Gies, W. J. 48.
Gray, A. W. 9.
Griffiths, A. B. 39.
Grünbaum, F. 7.
Guénod, H. 63.
Hambuechen, C. 2.
Hartwell, B. L. 53.
Hawk, P. B. 48.
Hébert, A. 46.
Henry, L. 14.
Herz, W. 15.
Herzig, J. 38.
Hillebrand, W. F. 59.
Hirsch, R. 47.
Hirschsohn, E. 56.
Höber, R. 47.
Hofmann, R. 3.
Hollard, A. 54.
Hübner, R. 16. 18. 19.
Huggins, L. 12.
Huggins, W. 12.
Human, A. 25.
Hunter, A. E. 20.
Jeancard 32.
Jorissen, A. 55.
Kametaka, T. 15.
Kämpf, A. 36. 37.
Kalle & Co. 67.
Kipping, F. S. 20. 32.
Knapstein, C. 62.
Kühne, K. A. 64.
Lacombe, H. 52.
Landolt, H. 1.
Leduc, E. 52.
Lenher, V. 14.
Lerch, F. v. 11.
Liebknecht, O. 7.
Lyons, A. B. 58.
Mac Callum, J. B. 49.
Makower, W. 8.
Maquenne, L. 16.
Marie, C. 10.
Marquis, R. 10.
Mascarelli, L. 40.
Merck, E. 68. 69.
Meyer, E. 9.
Mills, W. S. 28.
Moissan, H. 11.
Morse, H. W. 2.
Moureu, Ch. 43.
Müller, E. 13.
Muhs, G. 15.
Mulder, E. 12. 55.
Mumme, E. 66.
Nilsen, E. 7.
Noble, H. R. 8.
Oehler, K. 62.
Ostwald, W. 1.
Pappadà, N. 11.
Peratoner, A. 45.
Perciabosco, F. 45.
Perkel, L. 40.
Perman, E. P. 10.
Petermann, K. 22.
Pierce, G. W. 2.
Pollacsek, E. 63.
Pollak, J. 38.
Quincke, G. 1.
Raikow, P. N. 34.
Rieder, J. 5.
Rigaut, A. 11.
Root, J. E. 50.
Satie, C. 32.
Schenck, R. 23.
Schmidt, J. 34. 35. 36. 37.
Schneider, S. 26.
Seifert, Ch. 48.
Seiler, F. 55.
Seligman, R. 19.
Siemssen, H. 58.
Simaček, E. 48.
Slator, A. 16.
Smits, A. 2.
Snell, J. F. 51.
Spiegel, L. 65.
Starck, G. 12.
Stoklasa, J. 48.
Stollé, R. 43.
Sudborough, J. J. 28.
Tamburello, A. 44.
Testoni, G. 40.
Theisen, E. 63.
Thompson, K. J. 28.
Thomson, W. 52.
Tommasina, Th. 6.
Travers, M. W. 8.
Uhrig, A. 3.
Urbain, G. 52.
Verda, A. 55.
Vorländer, D. 66.
Walbaum, H. 33.
Wallerant, F. 10.
Walter, A. 26.
Warburg, E. 9.
Wedding, H. 59.
Wedekind, E. 20.
Weil, H. 25.
Weis, F. 46.
White, E. 33.
Wieland, H. 29.
Zehnpfund, K. 61.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
JAN 14 1931
Eei 1285.52

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band 1. **Nr. 1.** **6. Januar.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Landolt u. W. Ostwald, *Fünfte Mitteilung der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte.* Auf den Artikel von CL. WINKLER: „Internationale Atomgewichte von 1903“ (Chem.-Ztg. **1903**. II. 918) erwidern die Vff. im wesentlichen folgendes: 1. Die Abrundung des Atomgewichts des Wasserstoffs von 1,0076 auf 1,01 bedeutet weder eine grundlegende Entscheidung, noch ist sie wissenschaftlich unzulässig, da die hierdurch bedingten Änderungen — bei Annahme der Sauerstoffbasis — selbst bei der H-reichsten Verb., dem Methan, nur 0,04% ausmachen, also weit unterhalb der Analysenfehler bleiben. — 2. Zur Beurteilung der Frage nach der Atomgewichtsbasis ist wesentlich, daſs keineswegs, wie WINKLER behauptet, „die besten u. zuverlässigsten Atomgewichtsbestst. sich auf die Ermittlung des Verhältnisses, nach welchem die Elemente mit den Halogenen zusammentreten, gründen“, denn die Atomgewichte der Halogene selbst sind gar nicht aus den Wasserstoffverbb., sondern von BERZELIUS, STAS und MARIGNAC aus den Sauerstoff enthaltenden Chloraten, Bromaten u. Jodaten des K u. Ag abgeleitet worden. — Die (erste) Übertragung der bis dahin auf O = 16 (bezw. 100) bezogenen Atomgewichte auf H = 1 nahm STAS 1865 nur vor, um zu prüfen, ob die so berechneten Zahlen der PROUTschen Hypothese besser entsprächen. — Die Unsicherheit der auf H bezogenen, von der Genauigkeit abhängigen Atomgewichte, mit welcher das Verhältnis H : O bestimmt wurde, ist bereits 1891 von OSTWALD aufs neue begründet worden, worauf zunächst die Physiker und neuerdings auch zahlreiche Chemiker, z. B. die Vff. fast aller jüngst erschienenen Lehrbücher, zur Sauerstoffbasis zurückkehrten. — 3. Da die groſse internationale Atomgewichtskommission sich mit 40 gegen 7 Stimmen für O = 16 ausgesprochen hat, kann als internationale Atomgewichtsbasis nur der Sauerstoff gelten. Die Tatsache, daſs später eine Anzahl deutscher Chemiker für die Wasserstoffeinheit stimmte, so daſs im ganzen 78 Stimmen für O und 106 für H abgegeben wurden, ist demgegenüber nicht ausschlaggebend, weil hierbei die entsprechenden Äuſserungen der nicht zur internationalen Kommission gehörenden Chemiker aller anderen Länder gänzlich fehlen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3759—66. 21/11. [5/11.] 1903. Berlin-Leipzig.)
STELZNER.

G. Quincke, *Kolloidale Lösungen.* Vf. hält BREDIG gegenüber (Ann. der Physik [4] **11**. 218; C. **1903**. II. 785) seine Meinung aufrecht, daſs die in kolloidalen Lagg. schwebenden sichtbaren und unsichtbaren Teilchen flüssig sind. Optische Eigenschaften sind bei so kleinen Teilchen keine Kriterien. Die Zerstäubung von Kathoden unter alkal. W. braucht nicht die gewöhnlichen kolloidalen Lagg. zu liefern. Vf. bestreitet die Abhängigkeit von Oberflächenspannung und Potentialdifferenz. Schlieſslich resümiert Vf. seine Versuchsergebnisse, die sich durch die Annahme der flüssigen Natur der unsichtbaren schwebenden Teilchen leicht erklären lassen, und stellt die Forderung auf, daſs BREDIG die Erscheinungen durch seine Annahme,

daſs das Suspendierte fest ist, ungezwungen erkläre. (Ann. der Physik [4] **12**. 1165—68. 24/11. [25/10.] 1903. Heidelberg.) ROTH-Berlin.

Harry W. Morse und **George W. Pierce**, *Diffusion und Übersättigung in Gelatine.* OSTWALD hatte (Lehrbuch, 2. Aufl. **2**. 780 ff.) die von LIESEGANG (Chem. Rkk. in Gallerten. Düsseldorf 1898) an K_2CrO_4-Gelatine, die mit $AgNO_3$-Lsg. in Berührung ist, beobachteten Übersättigungserscheinungen herangezogen, um die Existenz einer metastabilen Grenze zu beweisen. Läſst man in eine mit K_2CrO_4-Gelatine gefüllte kapillare Röhre $AgNO_3$-Lsg. diffundieren, so entstehen Scheiben von Ag_2CrO_4, die durch klare Scheiben getrennt sind; der Nd. entsteht also ohne Ggw. der festen Phase, wenn eine gewisse Übersättigungsgrenze überschritten ist. Die Vff. behandeln den Diffusionsvorgang mathematisch und leiten ab, daſs die Entfernung der Röhrenstellen, an denen Nd. sichtbar wird, vom unteren Ende der Röhre ab gerechnet (x), der Wurzel aus der Diffusionszeit ($\sqrt{t}$) proportional sein muſs, sofern das Löslichkeitsprod., das die metastabile Grenze definiert, konstant ist. Das trifft in der Tat zu. Die Vff. finden durch Kombination ihrer mit verschiedenen Konzz. angestellten Verss. denselben Diffusionskoeffizienten für das $AgNO_3$ u. dasselbe „metastabile Löslichkeitsprodukt“ ($1{,}4 \times 10^{-6}$ $\frac{\text{g Mol}}{\text{Liter}}$ bei 16°, während das gewöhnliche Löslichkeitsprodukt bei 18° $5{,}1 \times 10^{-13}$ ist). An ein Aussalzen des kolloidal gel. Ag_2CrO_4 durch das nachdiffundierende $AgNO_3$ ist nicht zu denken. Der Aschegehalt der Gelatine läſst sich durch Elektrolyse zwischen Pergamentmembranen bei 500 Volt Spannung und gutes Waschen von Membranen u. Elektroden auf ein Minimum herabdrücken. In aschehaltiger Gelatine erscheinen zwischen den dicken Ag_2CrO_4-Scheiben feine weiſse, die aus verunreinigenden Salzen mit kleinerer metastabiler Grenze bestehen. (Z. physik. Ch. **45**. 589—607. 24/11. [1/3.] 1903. Cambr. Mass. Harvard-Univ.) ROTH-Berlin.

A. Smits, *Über Seifenlösungen.* Vf. untersucht Na-Palmitatlsgg. in seinem Siedeapp. (Z. physik. Ch. **39**. 407 ff.; C. **1902**. I. 517), sowie im BREMERschen Öltensimeter und findet, daſs eine n. Lsg. die Dampfdruckerniedrigung Null gibt; bei der Verdünnung steigt die molekulare Kp.-Erhöhung (0,57-n. 1,0°; 0,11-n. 4,0°; 0,028-n. 8,6°). Für konz. Seifenlsgg. hatte KRAFFT (zuletzt Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1584; C. **99**. II. 168) dasselbe gefunden. Das Ansteigen der Kp.-Erhöhung ist durch Hydrolyse zu erklären. In der n. Lsg. ist das Salz nicht hydrolysiert u. kolloidal gel., darf also auch den elektrischen Strom nicht leiten; letzteres steht im Widerspruch mit Befunden von KAHLENBERG u. SCHREINER (Z. physik. Ch. **27**. 559—65; C. **99**. I. 332). (Z. physik. Ch. **45**. 608—12. 24/11. [August] 1903. Amsterdam. Univ.) ROTH-Berlin.

C. F. Burgess und **Carl Hambuechen**, *Das Haften elektrolytischer Metallniederschläge.* Folgende Bedingungen für das Festhaften der Ndd. werden erörtert: 1. Reinheit der Oberfläche. SS. üben vielfach infolge Eindringens in die Metallporen eine schädliche Wrkg. aus. Stahl wird durch absorbierten H brüchig, kann aber durch Erhitzen oder anodische Polarisation in den alten Zustand gebracht werden. In manchen Fällen kann die korrodierende Wrkg. der Anode gute Dienste leisten, in anderen Fällen kathodische Reduktion. Dünne Überzüge von Firnis, Emaille usw. bewirken eine leichte Abhebbarkeit des Nd. Wird bei der Abscheidung von Fe der Strom einige Zeit unterbrochen, so läſst sich die folgende Metallschicht leicht ablösen. — 2. Beziehungen zwischen den Metallen. In einigen Fällen bildet das abgeschiedene Metall mit dem Elektrodenmetall eine Legierung; so wird Au von Zn so stark absorbiert, daſs nach einigen Wochen das Au nicht mehr sichtbar ist. Im Gegensatz hierzu werden manche Ndd. mit der

Zeit immer weniger adhärent. — 3. Beschaffenheit der Lösung: Viskosität, Oberflächenspannung, Benetzung zwischen Lsg. u. Metall. (The Journ. of Physical Chem. 7. 409—15. Juni 1903. Univ. of Visconsin.) MITTASCH.

Wilder D. Bancroft, *Chemisches Potential und elektromotorische Kraft.* Auf Grund eines Briefwechsels mit W. GIBBS von 1899 wird auseinandergesetzt, in welcher Weise von der GIBBSschen Formel über den Zusammenhang von EMK. u. chemischem Potential die Formeln von NERNST, OSTWALD und PLANCK abgeleitet werden können. (The Journ. of Physical Chem. 7. 416—27. Juni 1903. Cornell Univ.) MITTASCH.

A. Uhrig, *Elektrisches Leitvermögen von Gasen und die Kontinuität desselben für alle Aggregatzustände.* Gase wie Ozon, frisch hergestelltes Cl u. elektrolytischer O, die für Dampfstrahlen Kondensationskerne bilden, müssen, wenn das wirksame Agens im Gase Ionen sind, erhöhte Leitfähigkeit besitzen. Vf. prüfte in dieser Beziehung ozonisierten O, der ausgesprochene bipolare Leitung zeigt. Als Erklärung dient, daſs die O_2-Molekeln infolge der rasch wechselnden dielektrischen Polarisation im Ozonisator in Ionen gespalten werden, die sich erst allmählich wieder zu neutralen O_2- u. O_3-Molekeln vereinigen. Die Leitfähigkeit verschwindet, wenn Ozon längere Zeit aufbewahrt oder durch eine mit Asbest oder $CaCl_2$ gefüllte Röhre geleitet wird. Passiert das Ozon einen Desozonisator (z. B. KJ-Kristalle), so tritt beim Zerfall wieder eine gröſsere oder geringere Leitfähigkeit auf. Vollständig analog sind die Wirkungen verschieden behandelten Ozons auf einen Dampfstrahl; die gröſste Wirkung hat Ozon, wenn es über KJ-Kristalle geleitet wird. Dieselbe Übereinstimmung zwischen Leitfähigkeit und Dampfstrahlwirkung tritt auf bei Ä.-Dämpfen, Verbrennungsgasen, frisch hergestelltem H und Cl. Betreffs der P-Emanation glaubt Vf., daſs die Leitfähigkeit sowohl durch die Ggw. von Staubteilchen, wie durch Ionen bedingt sei. — Ob die Ionen der untersuchten Gase und Dämpfe Atomionen oder Elektronionen sind, läſst sich nicht ohne weiteres entscheiden; doch findet wahrscheinlich ein kontinuierlicher Übergang von der ausschlieſslichen Leitung durch Elektronionen in verd. Gasen zur Leitung durch Atomionen (und Molionen) in komprimierten Gasen, Dämpfen, Fll. u. festen Elektrolyten statt. (Naturw. Rundsch. **18**. 601—3. 19/11. 1903. Nach Dissertation. Marburg 1903.) MITTASCH.

F. Barmwater, *Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten.* Vf. leitet auf Grund der OSTWALDschen Dissociationsgleichung eine Formel für das Leitvermögen von Gemischen schwacher organischer SS. ab. Die Formel ist durch Herumprobieren zu lösen. Untersucht werden Essigsäure + Glykolsäure, bezw. Propionsäure, Buttersäure u. Valeriansäure, Propionsäure + Buttersäure, bezw. Valeriansäure u. Valeriansäure + Buttersäure, alle Substanzen in 0,005—0.05-n. Lsgg. bei 18°. Das Leitvermögen des verwendeten W. ($1{,}5—2{,}0 \times 10^{-6}$ bei 18°) wird abgezogen; die SS. werden ungereinigt verwendet; die Werte für Λ_0 werden aus den Daten für die Na-Salze durch Extrapolation unter Benutzung von KOHLRAUSCHschen Zahlen für die Ionenbeweglichkeiten abgeleitet. Auſser bei Essigsäure zeigen die *KK.* einen starken Gang, der durch Verunreinigungen bedingt ist. Für Essigsäure-Glykolsäuregemische ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Leitvermögen sehr gut, für die anderen Gemische schlechter; bei Essigsäure-Valeriansäure ist die Differenz durchgehends 1%. Vf. erklärt die Abweichungen durch Verunreinigungen u. sieht in den Verss. eine Bestätigung der Dissociationstheorie. (Z. physik. Ch. **45**. 557—65. 24/11. [Juni] 1903. Kopenhagen.) ROTH-Berlin.

Robert Hofmann, *Kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säure-*

gemischen auf Komplexbildung schliefsen? Bestimmt man das Leitvermögen des Gemisches zweier SS. und das der einzelnen SS. nach entsprechender Verdünnung, so müssen bei chemischer Beeinflussung, wie Komplexbildung, die Differenzen zwischen der Summe der Leitvermögen und dem Leitvermögen des Gemisches von anderer Gröfsenordnung sein, als wenn nur eine Beeinflussung der Dissociation u. Ionenbeweglichkeit eintritt. Bei Gemischen von konz. H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, HBr u. HJO_3 ist auf diesem Wege keine Komplexbildung nachzuweisen. — Das Gesetz von der *Isohydrie* gilt noch für 3—5-n. HCl, HBr, H_2SO_4. Eine Abweichung vom Gesetz der Isohydrie bei 3—5-n. HCl und H_2CrO_4 läfst also auf Komplexbildung schliefsen. Für H_2SO_4 und H_2CrO_4 hingegen gilt das Gesetz der Isohydrie.

Bilden zwei SS. Komplexe, so kann man wohl zwei Lagg. finden, deren Mischung zu gleichen Teilen das arithmetische Mittel der Einzelleitfähigkeiten gibt; das Gesetz gilt aber nicht mehr für die Mischungen nach anderen Volumenverhältnissen, u. die eine S. (z. B. H_2CrO_4) ist nicht mehr isohydrisch mit einer der zweiten S. (z. B. der HCl) isohydrischen S. (z. B. H_2SO_4). (Z. physik. Ch. **45**. 584—88. 24/11. [Juni] 1903. Wien.) ROTH-Berlin.

F. Emich, *Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen.* Für diese Best. eignet sich die BUNSENsche Ausströmungsmethode darum besonders, weil sie kein bildsames Gefäfsmaterial verlangt. Hierbei brauchen Gasbehälter u. Ausströmungsöffnung nicht dieselbe Temperatur zu haben, sondern es ist nur Konstanz der Temperaturen notwendig. Während für zwei verschiedene Gase das D.-Verhältnis $d_1 : d_2$ ermittelt werden kann, gilt für ein einziges Gas bei verschiedenen

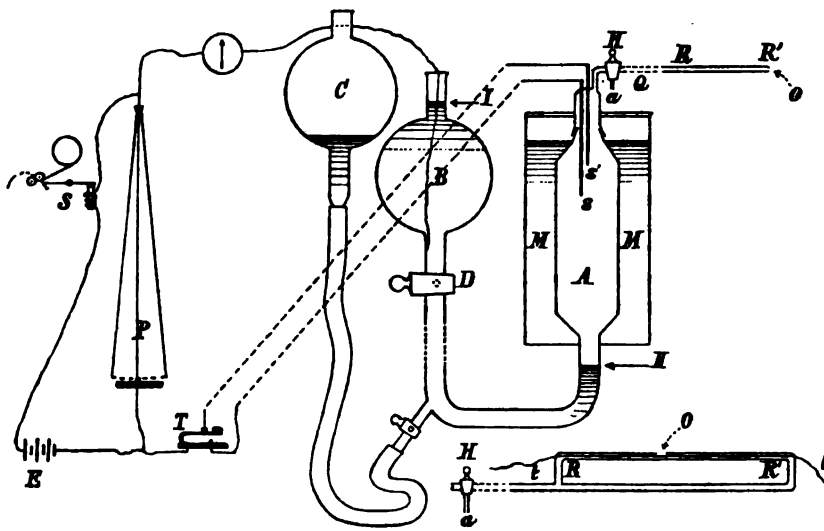


Fig. 1.

Temperaturen unter Vernachlässigung gewisser sekundärer Einflüsse die Beziehung $z \cdot \sqrt{T} = \text{konst.}$ (z = Ausströmungszeit, T = abs. Temperatur). Vorläufig wurde die Methode für trockene Luft in dem Temperaturgebiet erprobt, welches einer Messung mit dem LE CHATELIER-Pyrometer zugänglich ist.

Die Versuchsanordnung ist aus nebenstehender Figur 1 ersichtlich. Das durch die Bohrung *a* bei *H* in den Behälter *A* eingeführte Gas strömt beim Vers. durch

die Heizröhre *R* und entweicht durch die Öffnung *O*, die entweder am Ende des Rohres (Hauptfigur) oder in dessen Mitte liegt (Nebenfigur), wobei im letzteren Falle das Gas von beiden Seiten zugeführt wird. Mit Hilfe des Sekundenpendels *P* und eines Morseapp. *S* wird die Zeit registriert, innerhalb welcher das das Gas verdrängende Hg in *A* von der Pt-Spitze *s* zur anderen Spitze *s'* gelangt; beide Spitzen sind mit den Kontaktschrauben des Morseschlüssels so verbunden, daſs beim Niederdrücken der untere, beim Auslassen der obere in den Stromkreis der Batterie *E* eingeschaltet wird. Zu Anfang eines Vers. wird der Hg-Spiegel auf die Marken *I* und *II* gebracht. Der Taster wird niedergedrückt, bis *s* passiert wird, und hierauf bis zu *s'* ausgelassen. Die Niveaukugel *C* dient dazu, nach Beendigung neues Gas einzusaugen. Durch den Mantel *M* fließt W. von Zimmertemperatur.

Als Heizrohre *R* wurden teils Porzellanröhren, teils Pt- u. Ir-Röhren verwendet. Die ersteren waren entweder glasiert oder unglasiert; ihre Heizung geschah durch einen elektrischen Ofen von HERAEUS (ohne Berührung derselben) bis auf Temperaturen von ca. 1500°, die durch ein Thermoelement gemessen wurden. Selbst bei einer relativ groſsen Ausströmungsöffnung von 0,25 mm genügt die Erhitzung eines 10 cm langen und 5 mm weiten Rohrstückes, um das Gas auf die Temperatur dieser Öffnung zu bringen. Der Wert $z = {}^1/T$ ist selbst bei unglasiertem Rohre annähernd konstant; die geringe Änderung mit der Temperatur ist eine lineare. — Bei den Verss. mit Pt- und Ir-Rohren machten sich einige besondere Vorrichtungen nötig, betreffs deren auf das Original verwiesen sei; nur sei erwähnt, daſs diese Rohre an den Enden mit starkwandigen Pt-, dann Cu- u. Messingröhren in Verb. standen; die Cu-Röhren waren mit federnden Klammern verbunden, die auf eisernen, auf Hg schwimmenden Platten montiert waren, wodurch eine bequeme Stromzuleitung und allseitige Beweglichkeit bewirkt wird. Beim Ir-Rohr wurde die Temperatur mit einem optischen Pyrometer von HOLBORN u. KURLBAUM bestimmt. Daſs bei Verwendung der Pt- und Ir-Röhren die Ausströmungszeit nicht so unveränderlich wie bei Porzellan ist, hat jedenfalls in Zerstäubungserscheinungen seinen Grund. — Einige Verss. mit CO_2 gaben auch bei hohen Temperaturen annähernd n. Werte für die D. — Über Verss. mit Rohren aus der M. der Nernstlampe soll später berichtet werden. — Das wesentliche Resultat der bisherigen Unters. besteht darin, daſs es möglich ist, Gasdd. mit Hilfe des BUNSEN-Verf. bis ca. 1400° (bezw. 1900°) zu bestimmen. (Monatshefte f. Chemie **24**. 747—64. Nov. [9/7.*] 1903. Graz. Techn. Hochsch. Lab. f. allg. Chemie.) MITTASCH.

Josef Rieder, *Galvanotechnik und Photographie.* Theoretisch müſste es möglich sein, Photographien in natürlichen Farben elektrolytisch herzustellen, wenn man Platten, deren elektrischer Widerstand mit der Beleuchtung variiert, galvanisch mit gefärbten (anodischen) Ndd. überzieht und gleichzeitig das zu kopierende Bild auf die Platte projiziert. Verff. dieser Art stellt Vf. nicht an, doch erzeugt er gefärbte Bilder durch galvanische Behandlung von Daguerrotyps; die Farben der (anodischen Pb) Ndd. stimmen indessen mit der Natur nicht überein. Da die Ag-Hg-Platten ein ungünstiger Untergrund sind, werden die Platten vor dem „Färben" mit Pt, Au oder Cd überzogen. — Benutzt man ein stark kopiertes AgJ-Bild als Kathode in einem sauren Cu-Bad, so beginnt der Kupfernd. an den *belichteten* Stellen, gerade wie sich das Hg bei dem Verf. von DAGUERRE vorwiegend auf den belichteten Stelle absetzt. (Z. f. Elektrochem. **9**. 911—13. 19/11. [19/10.] 1903. Genf.) ROTH-Berlin.

G. Berndt, *Photometrische Messungen an Gasspektren.* Vf. untersucht in einem komplizierten App. ohne Schliffe die Abhängigkeit der Lichtintensität des Stickstoff- und Wasserstoffspektrums von der Stromintensität und vom Druck. Es wird atmo-

sphärischer Stickstoff u. elektrolytischer, aus H_3PO_4 erhaltener Wasserstoff benutzt. Auf Reinigung der Gase und der GEISSLER-Röhren wird grofses Gewicht gelegt, so dafs das stets auftretende „zweite" Spektrum des Wasserstoffs nicht von Verunreinigungen herrühren kann. Bei Wasserstoff traten auch, wie schon öfter beobachtet, stets Quecksilberlinien auf. Bei konstantem Druck ist die Helligkeit einer Spektrallinie stets der Stromstärke proportional. Die Temperatur der Gase ist (bis 200°) — innerhalb der Fehlergrenzen — ohne Einfluſs auf die Intensität. Die Helligkeit der Strahlung wächst mit abnehmendem Druck zunächst langsam, dann schneller, und zwar für jede untersuchte Bande anders. Vf. versucht, den vielseitigen und verwickelten Einfluſs des Druckes in seine Komponenten zu zerlegen. Auf Grund einiger einfacher Annahmen leitet Vf. aus seinen Verss. ab, dafs die Ionenzahl nicht genau proportional dem Druck wächst, sondern etwas hinter demselben zurückbleibt. (Ann. der Physik [4] **12**. 24/11. [18/8.] 1903. 1101—14. Breslau. Phys. Inst.) ROTH-Berlin.

Henri Becquerel, *Phosphoreszens einiger Substanzen unter Einwirkung von Radiumstrahlen.* Der Vf. hat die zuerst von CROOKES beobachtete Erscheinung des Flimmerns eines Phosphoreszenzschirmes unter der Einw. von Ra-Strahlen näher untersucht. Bestätigt wurde, dafs diese intermittierende Lumineszenz einzelner Punkte durch die α-Strahlen hervorgerufen wird, während die durch die β-Strahlen bedingte allgemeine Phosphoreszenz das Flimmern mehr oder weniger verdeckt. Aufser CaS zeigen auch Diamantpulver, Bariumplatincyanür und Kaliumuransulfat das eigentümliche Flimmern in höherem oder geringerem Mafse. Die Tatsache, dafs die Erscheinung um so deutlicher auftritt, aus je kleineren Kristallen der Phosphoreszenzschirm besteht, führt zu dem Schlufs, dafs hier eine durch die positiv geladenen Teilchen bewirkte eigenartige Tribolumineszenz vorliegt, indem die durch die geladenen Partikel hervorgerufenen Spaltungen und Verschiebungen der einzelnen Kristalle mit Leuchten verbunden sind. Dieselbe Erscheinung läfst sich künstlich herstellen, wenn man zwischen zwei Glasplatten Kristalle von CaS zerreibt und die Teilchen im Dunkeln durch eine Lupe betrachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 629—34. [27/10.* 1903].) MITTASCH.

Th. Tommasina, *Flimmern des phosphoreszierenden Zinksulfides bei Gegenwart von Radium.* Es wird über Verss. berichtet, die Vf. mit dem Spinthariskop von CROOKES (siehe C. **1903**. II. 15) angestellt hat. In gleicher Weise wie am ZnS-Schirm ist das Flimmern auch auf Bariumplatincyanür zu beobachten; durch positive oder elektrische Entladung (einfach mittels geriebener Glas- oder Harzstange bewirkt) wird dasselbe von neuem hervorgerufen. Die Verss. führen zu dem Schlufs, dafs die Lichterscheinung elektrostatischer Natur ist, d. h. dafs die kleinen Kristalle des Phosphoreszenzschirmes durch eine sehr grofse Zahl Stöfse von seiten der Teilchen der α-Strahlen intermittierend zu plötzlicher Entladung angeregt werden. Dieses Resultat steht im Einklang mit der von H. BECQUEREL (siehe vorstehendes Ref.) ausgesprochenen Annahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 745—47. [9/11.* 1903.].) MITTASCH.

Fred. J. Bates, *Die magnetische Rotationsdispersion von Lösungen von Substanzen mit anomaler Dispersion.* Im Gegensatz zu anderen Forschern findet Vf. trotz einer sehr hübschen und empfindlichen Versuchsanordnung, die 0,005—0,01° zu messen gestattet, und trotz starker magnetischer Kraftfelder keine Anomalie bei alkoh. Lsgg. von Fuchsin und Cyanin und wss. Lsgg. von Anilinblau und Lakmus. Das Spektrum wird von 750—490 $\mu\mu$ durchgemessen; allerdings waren die Lsgg.

sehr verd. (0,002%ig bei den alkoh. Lagg., bei den wss. 0,008—0,1%ig). (Ann. der Physik [4] **12**. 1091—1100. 24/11. [Mai] 1903. Nebraska. Phys. Lab. Univ.) ROTH-Berlin.

Werner von Bolton, *Über elektrodisches Leuchten und eine neue spektroskopische Methode.* In dem vom Vf. „*Chromoskop*" genannten App. geht der Strom von 110 Volt Spannung ohne eingeschalteten Widerstand zwischen zwei drahtförmigen Metallelektroden, die in verd. HNO_3 tauchen, über. In dem „*Elektrolytchromoskop*" bestehen die Elektroden aus Platin; der HNO_3 wird ein wenig von der zu untersuchenden Lsg. zugesetzt; im „*Metallchromoskop*" wird ein Stückchen des zu untersuchenden Metalls in der als Kathode dienenden Pt- oder Ni-Klemme befestigt. Die Kathode ist in ein unten offenes, mit einem seitlichen Loch versehenes Glasrohr mit Schliff eingeschmolzen, so daſs sie von der Anode getrennt ist, und die Gase gesondert entweichen. Wasserkühlung ist ratsam.

Die mit dem App. erhaltenen, sehr lichtstarken Spektren sind bis auf das Auftreten der Wasserstofflinien rein. Einige Apparatentypen, sowie die Spektren aller untersuchten Metalle (mit Zahlenangaben nach einer empirischen Skala) sind in der Abhandlung abgebildet und beschrieben. Im chromoskopischen Natriumspektrum erschien eine grüne Linie, die im Funkenspektrum nicht auftrat, ähnlich beim Sr. Beim Al traten brillante, wie Hohlcylinder erscheinende Banden auf, schwächere beim Mg. In der Pt-Gruppe geben die leichten Glieder ein linienreicheres und kräftigeres Spektrum als die schweren. — Die Methode ist sehr empfindlich. Ist das Metall des Salzes ein anderes als das der Kathode, so treten namentlich bei Al-Kathoden eigentümliche Störungen in den Spektren auf. Nimmt man die zu untersuchenden Metalle als Anoden, so sind die Spektren sehr schwach und unvollständig; die Metalle geben also nur beim Entladen ihre charakteristischen Spektra. Die Gesamtfarbe des Spektrums verschiebt sich mit steigendem Atomgewicht in jeder Gruppe nach dem Violett zu (Ausnahme Zn, Cd, Hg). Kohlenstoff gibt kein Linienspektrum; bei C-Anoden fand sich stets C-Abscheidung auf der Kathode. — Zum Schluſs Antwort auf die Prioritätsreklamation von EDM. HOPPE (Z. f. Elektrochemie **9**. 805). HOPPE verbraucht mindestens 2 Amp., der Vf. ca. 0,1; mit HOPPEs Methode erhält man auch stets das Spektrum des Anions. (Z. f. Elektrochemie **9**. 913—22. 19/11. [22/10.] 1903. Charlottenburg. SIEMENS & HALSKE A. G.) ROTH-Berlin.

F. Grünbaum, *Absorptionsmessungen an wässrigen Farbstofflösungen.* Vf. untersucht wss. Lagg. von $CuSO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ u. Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure bei 20° mit einem verbesserten KÖNIGschen Spektralphotometer (Beschreibung Ann. der Physik [4] **12**. 984—1003). Der Fehler der Messungen beträgt etwa 1%; es werden verschiedene Schichtdicken untersucht und die Extinktionskoeffizienten angegeben, d. h. die Schichtdicke, welche das hindurchgehende Licht auf den zehnten Teil schwächt, ferner die molekularen Extinktionskoeffizienten. Da EWAN (Philos. Mag. [5] **33**. 317—42. 1892) für andere Lagg. von $CuSO_4$ die gleichen Werte gefunden hat wie der Vf., gilt hier das BEERsche Gesetz. Für $K_2Cr_2O_7$ ergeben sich in einer verd. Lsg. stets kleinere molekulare Extinktionskoeffizienten, als in einer konz. Bei manchen Wellenlängen zeigen dünne Schichten von K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ und der organischen Farbstofflsg. relativ gröſsere Absorption als dicke Schichten, was dem Grundgesetz der Absorption u. der Definition eines von der Schichtdicke unabhängigen Extinktionskoeffizienten widerspricht. (Ann. der Physik [4] **12**. 1004—11. 24/11. [29/8. 1903.] Berlin. Phys. Inst.) ROTH-Berlin.

Otto Liebknecht u. **Erling Nilsen**, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes geschmolzener Elektrolyte.* Im Prinzip beruht das Verf. auf Messung der Widerstandsänderung von Schmelzen mit der Abkühlung. Die Aus-

führung der Messung geschieht nach KOHLRAUSCHs Methode, die Temperatur wird für höhere Grade mit einem Platin-Platinrhodiumelement und Millivoltmeter, für niedere mit Quecksilberthermometer festgestellt. Die Schmelze stellt man in einem nicht angreifbaren Tiegel her, der, wenn Metall zulässig ist, gleichzeitig als die eine Elektrode dienen kann. In anderen Fällen geben zwei dünne, homogene Lichtbogenkohlestückchen ein deutliches Minimum. Der Widerstand wird anfangs alle 5 oder 10° gemessen, in der Nähe des Erstarrungspunktes in kleineren Intervallen. Zwei Tafeln geben den Verlauf der Abkühlungskurven von Elektrolytgemischen wieder. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3718—21. 21/11. [2/11.] 1903. Lab. der Versuchsstat. der Deutsch. Gold- u. Silberscheideanst. vorm. RÖSSLER. Frankfurt a. M.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

Georges Claude, *Extraktion des Sauerstoffs durch partielle Verflüssigung der Luft.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1659; C. **1903**. II. 278.) Auf Grund der Tatsache, daſs bei partieller Verflüssigung der Luft vorzugsweise der O flüssig wird, ist es mit Hilfe eines Kunstgriffes möglich, direkt, ohne vorhergegangene Verdampfung, eine O-reiche Fl. zu erhalten. Dieser Kunstgriff besteht darin, daſs die verflüssigten Teile dauernd gezwungen werden, im umgekehrten Sinne und in Berührung mit dem restierenden Gasgemisch zu zirkulieren. Es gelingt so, bei einer Verflüssigung von noch nicht der Hälfte des Gesamtvolumens schlieſslich eine Fl. von mehr als 50% O zu erhalten. Vorteilhaft ist dabei Anwendung niedrigen Druckes, da hierdurch die Geschwindigkeit der Kondensation in gewünschter Weise vermindert wird. Vf. beschreibt einen App., mittels dessen man bei einer Kompression von 0,7 Atmosphären eine Fl. von 57% O und einen Gasrückstand von 97—98% N erhalten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 783—86. [16/11.* 1903.].) MITTASCH.

Walter Makower und **Henry R. Noble**, *Messung des Druckkoeffizienten von Sauerstoff.* Die Vff. verwendeten den von TRAVERS und JAQUEROD beschriebenen App.; die Füllung des Thermometers (mit konstantem Druck) und die Ausführung der Berechnung wird ausführlich beschrieben. Als Fixtemperaturen dienten der E. und Kp. des W. Die für dieses Intervall bei verschiedenem Anfangsdruck berechneten Druckkoeffizienten schwanken zwischen 0,0036745 und 0,0036697, indem sie mit sinkendem Anfangsdruck etwas abnehmen; auf Nulldruck extrapoliert, ergibt sich die Zahl 0,003664, etwas höher als der von TRAVERS und JAQUEROD für H erhaltene Wert 0,0036625. Die Abweichungen sind entweder durch Versuchsfehler oder durch gewisse Association der Gasmolekeln bei niederer Temperatur bedingt. Der absolute Nullpunkt wird nach der Methode von CALLENDAR = 273,09 berechnet. (Proc. Royal Soc. London **72**. 379—85. 21/11. [26/6.] 1903.) MITTASCH.

Morris W. Travers und **Charles J. Fox**, *Dampfdrucke flüssigen Sauerstoffs.* Durch JAQUEROD und SENTER ist gefunden worden, daſs das H- und das He-Thermometer um Beträge differieren, die mit sinkender Temperatur wachsen. Um das entsprechende Verhalten von O- u. N-Thermometern kennen zu lernen, wurden Verss. bei verschiedenen Anfangsdrucken und (durch bestimmte Dampfdrucke verflüssigten O definierten) Temperaturen ausgeführt. Die Differenz zwischen den Angaben des O- u. des He-Thermometers sinkt mit Abnahme des Anfangsdruckes (bei 1000 mm 1,5°, bei 336 mm 0,72°), hat aber, auf den Nulldruck extrapoliert, noch einen endlichen Wert. (Proc. Royal Soc. London **72**. 386—91. 21/11. [26/6.] 1903.) MITTASCH.

E. Warburg, *Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen.* Die Unters. betrifft die physikalischen Bedingungen, von welchen die Menge des durch elektrische Spitzenentladung zu gewinnenden Ozons abhängt. Ein Gasgemisch von 93% O (käuflicher Bomben-O) wurde an einer Spitze von konstantem Potential (4000, bezw. 7000—12000 Volt) vorübergeführt und die erzeugte Ozonmenge durch den Titerverlust einer $^1/_{50}$-n. Na-Arsenitlsg. gegen Jod bestimmt; die Stärke des Spitzenstromes wurde mit dem Galvanometer gemessen. Oxydationsprodd. des N wurden nicht gebildet. Die erreichte Ozonmenge blieb unter 1% der maximal mit dem App. zu erzielenden, was für die Vernachlässigung der desozonisierenden Wirkung des Stromes wesentlich ist. Bei negativem Spitzenpotential ist die Ozonmenge pro Coulomb nur von der Stromstärke abhängig, indem sie mit wachsender Stromstärke langsam sinkt (bei $29{,}10^{-6}$ Amp. = 0,0431 g, bei $94{,}10^{-6}$ = 0,0370 g). Bei positivem Spitzenpotential wächst die Ozonmenge pro Coulomb rasch mit der Stromstärke und ist bei schwachen Strömen kleiner, bei starken gröfser als für negatives Potential (bei $29{,}10^{-6}$ Amp. = 0,02 g, bei $94{,}10^{-6}$ = 0,06 g). Die Entladung zwischen dielektrischen Flächen (s. nachst. Ref.) liefert 4—$5^1/_2$ mal soviel Ozon pro Coulomb Leitungsstrom als die Entladung von Metallspitzen. Da zur Erzeugung von 1 g Äquivalent Ozon 92—500 Coulomb nötig sind, zur elektrolytischen Abscheidung aber 96540 erforderlich wären, so kann die Ozonb. nicht auf einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang beruhen. Dagegen stützen verschiedene Beobachtungen die Annahme, dafs die ozonisierende Wirkung von den bei der stillen Entladung auftretenden Kathodenstrahlen sowie ultravioletten Strahlen herrührt. Bei der negativen Spitzenentladung ist der Herd der Ozonbildung lediglich der leuchtende Stern an der Spitze, während bei der positiven die Strahlenmenge und damit die Ozonbildung bei Hinzutritt des positiven Büschels stark anwächst. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 1011—15. 11/11. 1903.) MITTASCH.

A. W. Gray, *Ozonisierung durch stille elektrische Entladung in dem Siemensschen Ozonapparat.* Mittels einer Leidener Batterie wurden die Belegungen des App. abwechselnd (durch eine mit dem Motor betriebene Wippe) zu einem hohen Potential geladen und entladen; die Elektrizitätsmenge läfst sich dann nach einer vom Vf. aufgestellten Formel berechnen, die Ozonmenge wurde titrimetrisch bestimmt. Aus den mitgeteilten Messungen geht die wichtige Tatsache hervor, dafs die Ozonmenge, die man pro Coulomb Leitungsstrom in dem SIEMENSschen App. erhält, eine nahezu konstante Gröfse zu sein scheint, die unabhängig von der Änderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden des Generators u. auch wahrscheinlich von der gebrauchten Elektrizitätsmenge ist; für den benutzten App. betrug die Konstante 0,27 g. Hieraus folgt, dafs man für einen gegebenen Energieverbrauch das meiste Ozon erhält, wenn die angelegte Potentialdifferenz nur so grofs ist, dafs sie eben die leuchtende Entladung im Gase hervorbringt. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 1016—20. 11/11. 1903). MITTASCH

Edgar Meyer, *Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon.* Vf. verwendet das KREUSLERsche Photometer (Ann. der Physik [4] **6**. 398 u. 412. 1901), das die Entladung der Metalle durch ultraviolette Strahlen zur Messung der Lichtintensität benutzt. Da das O_3 sehr stark absorbiert, konnten nur geringe Ozonkonzz. benutzt werden. Gemessen wird zwischen 185 und 300 $\mu\mu$. Bei 205 $\mu\mu$ liegt ein starkes Minimum der Absorption, bei ca. 258 ein starkes Maximum. Der Extinktionskoeffizient ist von der Konz. ganz unabhängig.

Die Hypothese von HARTLEY (Chem. News **41**. 268. 1880), dafs das Ozon der Atmosphäre die Strahlung der Sonne in der Weise schwächt, dafs das sichtbare Spektrum bei 293 $\mu\mu$ ziemlich plötzlich abbricht, hat nach den Berechnungen des

Vfs. manches für sich. (Ann. der Physik [4] **12**. 849—59. 27/10. [1/8.] 1903. Berlin. Phys. Inst.) ROTH-Berlin.

C. Marie und **R. Marquis**, *Über den Zustand des Natriumsulfats in Lösung.* (Z. physik. Ch. **45**. 566—70. 24/11. 1903; C. **1903**. I. 949.) ROTH-Berlin.

G. Berndt, *Ultraviolettes Funkenspektrum des Selens.* Vf. mißt das bisher noch nicht untersuchte ultraviolette Funkenspektrum des Se, indem er zwischen nicht zu dünnen Pt-Drähten, auf welche Se aufgeschmolzen ist, stark kondensierte Entladungen übergehen läßt. Das Spektrum wird mit einem Quarzspektrograph photographiert u. die Wellenlängen durch Anschließung an die von KAYSER gemessenen Pt-Linien gemessen. Die Se-Linien sind meist etwas diffus. Vf. gibt die Linien — nebst Schätzung ihrer Intensität — von 484—235 $\mu\mu$ an. (Ann. der Physik [4] **12**. 1115—18. 24/11. [7/9.] 1903. Breslau. Physik. Inst.) ROTH-Berlin.

E. P. Perman, *Dampfdruck wässriger Ammoniaklösung. Teil II.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 204. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1303.) HENLE.

Fréd. Wallerant, *Über den Polymorphismus der Nitrate.* Nach den Unterss. von FRANKENHEIM, LEHMANN und WYROUBOFF kristallisiert *Ammoniumnitrat* bei sinkender Temperatur nacheinander im kubischen, quadratischen, orthorhombischen und monoklinen System. Wie Vf. gefunden hat, geht dieses Salz bei der Temperatur des Kohlensäureschnees in das rhomboedrische System über. Diese Erscheinung ist umkehrbar. *Cäsiumnitrat*, welches unterhalb seines F. kubisch ist, wird beim Abkühlen rhomboedrisch und bei der Temperatur der flüssigen Luft wieder isotrop. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 805—7. [16/11.* 1903.].) DÜSTERB.

Kurt Arndt, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits II.* Siehe Z. physik. Ch. **39**. 64—90; C. **1901**. II. 1294. Vf. polemisiert gegen A. A. BLANCHARD (Z. physik. Ch. **41**. 681—708; C. **1902**. II. 1030); er kann die „Aktivierung" des $KMnO_4$ durch NH_4NO_2 nicht bestätigen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des NH_4NO_2 ist der Konz. des Salzes und der freien salpetrigen S. proportional, letztere aber der des Salzes, so daß die Rk. in Bezug auf das Salz von zweiter Ordnung ist. Vf. prüft die Best. der *K.* von HNO_2, die SCHÜMANN (nicht SCHUMANN) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 527—33; C. **1900**. I. 709) unternommen hat, nach. Er findet nach derselben (indirekten) Methode bei 25° 0,00040, SCHÜMANN 0,00044; BLANCHARDs Berechnungsweise ist nicht einwandsfrei. Essigsäure beschleunigt die Zersetzung des NH_4NO_2 proportional seiner Konz. ebenso stark wie H_2SO_4 und Bernsteinsäure. Die Wirkung von zugesetztem Nitrit ist von der Reinheit sehr abhängig. KNO_2 wirkt schwächer als $NaNO_2$, dies schwächer als $\frac{Ba(NO_2)}{2}$. Unter der Annahme, daß die freie HNO_2 das wirksame ist, berechnet Vf. den Grad der hydrolytischen Spaltung für die Nitrite ($NaNO_2$, 0,3-n.: 0,1%; NH_4NO_2, 0,3—0,6-n.: 0,25%; $\frac{Ba(NO_2)_2}{2}$, 0,3-n.: 0,32%). Die Wirkung von $NaNO_2$ und KNO_2 auf die Zersetzungsgeschwindigkeit läßt sich quantitativ berechnen, wenn man annimmt, daß das nicht dissociierte und nicht hydrolysierte Salz unwirksam ist. Vf. zieht die chemische Erklärung des Einflusses, den kleine Substanzmengen auf viele Reaktionsgeschwindigkeiten ausüben, der katalytischen vor. (Z. physik. Ch. **45**. 571—83. 24/11. [30/5.] 1903. Charlbg. Elektroch. Lab. Techn. Hochsch.) ROTH-Berlin.

H. Moissan u. A. Rigaut, *Neue Darstellung von Argon.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 600; C. **1903**. II. 1210.) Die Darst. zerfällt in vier Operationen: 1. Darst. von atmosphärischem N durch Überleiten von Luft über eine Schicht von reduziertem Kupfer. — 2. Anreicherung dieses atmosphärischen N an Argon durch Überleiten des getrockneten Gases über ein pulverförmiges Gemisch von 5 Tln. Ätzkalk und 3 Tln. fett- und Al-freiem Mg, wodurch ein 10% Argon enthaltender N gewonnen wird. — 3. Erste Reinigung dieses argonreichen N durch langsames, häufig wiederholtes Hindurchleiten des Gases durch drei Röhren, von denen die beiden ersteren mit dem CaO-Mg-Gemisch beschickt sind, während die letztere, kleinere, CuO enthält. Es resultiert ein Argon mit 5—10% N. — 4. Zweite Reinigung durch Überleiten des rohen Argons über dunkelrotglühendes, metallisches Calcium, wodurch der letzte Rest von N u. der H entfernt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 773—77. [16/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

M. Pappadà, *Über die Koagulation der kolloidalen Kieselsäure.* I. Die kolloidale Lsg. der Kieselsäure wurde in der üblichen Weise nach GRAHAM durch Dialysieren einer mit HCl neutralisierten konz. Lsg. von Natriumsilikat während 20 bis 30 Tagen bereitet. Die zu den Verss. benutzte kolloidale Lsg. enthielt 0,6 g, bezw. 3,9 g SiO_2 in 100 ccm Lsg., und zieht Vf. aus den Unterss. über die Koagulierbarkeit dieser Lsgg. durch Salzlsgg. wie KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ, $KClO_4$, CsCl, RbCl, LiCl, KCN, K_2CO_3, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $HgCl_2$, $KHSO_4$ etc. — die Ergebnisse derselben sind tabellarisch zusammengestellt — folgende Schlüsse: 1. Die Zeit der Koagulation nimmt mit erhöhter Konzentration der Salzlsgg. ab. 2. Die Zeit der Koagulation schwankt je nach der Natur des Salzes. a) SS., saure Salze, sowie stöchiometrisch neutrale, aber in Lsg. saure Rk. zeigende Salze koagulieren nicht die verd. Lsgg. der SiO_2 (0,6%) und üben auf die konzentrierteren nur eine schwache koagulierende Wirkung aus. b) Die neutralen Salze zeigen eine energische koagulierende Wirkung, u. die Zeit der Koagulierung nimmt zu mit der Abnahme des Molekulargew. derselben. c) Die Salze, die in Lsg. eine alkal. Rk. zeigen, haben eine energische koagulierende Wirkung. Die Unterss. werden fortgeführt werden. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 272—76. 10/11. 1903. Melfi. Allgem. chem. Lab. des k. techn. Inst.) ROTH-Breslau.

F. von Lerch, *Induzierte Thoraktivität.* Die radioaktive Emanation des Thors, die Ursache der induzierten Aktivität, wird von CURIE als ein besonderer Zustand der Materie angesprochen, von RUTHERFORD als ein Gas der Argongruppe betrachtet. Die Verss. des Vfs. sprechen für die materielle gasförmige Natur der Ausströmungen. Auf verschiedenen Metallen niedergeschlagen, klingt die Aktivität stets in der gleichen Weise ab. Pd lädt sich schneller und stärker auf als Pt u. scheint die Emanationen zu absorbieren. Nach Auflösen der Oberflächenschicht der induzierten Metalle kann man die Aktivität durch Fällungsmittel oder durch Elektrolyse niederschlagen, und zwar auf der Kathode oder der Anode, sofern nur ein fester Nd. entsteht. Die Aktivität bleibt also den Metallen auch im Ionenzustand eigen. Die induzierte Aktivität scheint einen mit der Temperatur steigenden Dampfdruck zu haben, gegen Reduktions- und Oxydationsmittel unempfindlich zu sein. Die Aktivität verhält sich auch insofern wie ein Elektrolyt, als sie sich bei einem Überführungsvers. an der einen Elektrode, der Anode, anreichert u. sich aus der Lsg. durch manche Metalle abscheiden läßt, durch andere nicht. Je nach der Natur der abscheidenden Metalle fällt die Aktivität rascher oder langsamer ab, so daß man zwischen verschiedenen Arten von Emanationen, die verschiedene Stellungen in der Spannungsreihe haben, unterscheiden muß. Der Hauptteil steht wie der Wasserstoff zwischen Pb und Cu, ein kleiner Teil ist edler, läßt sich durch Cu

ausfällen u. bei einer Spannung, die unter der Zersetzungsspannung der HCl liegt, niederschlagen. Die Aktivität dieses Nd. fällt rasch ab. Wie die elektrolytisch abgeschiedenen Gase zeigt die gel. induzierte Aktivität an Ag und Cu eine Art „Überspannung". (Ann. der Physik [4] **12**. 745—66. 27/10. [26/7.] 1903. Göttingen. Phys.-Chem. Inst.) ROTH-Berlin.

G. Starck, *Notiz über Nickelammoniakhydroxyd.* Während BONSDORFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2322; C. **1903**. II. 416) die Leitfähigkeit auch von konz. NH_3-Lagg. mit Nickelhydroxyd studiert hat, untersuchte Vf. die Löslichkeit des Hydroxyds in ($^1/_2$—2 n.) verd. NH_3 und fand für 1 n. Lsg. die Konzentration des Ni in äq. = 0,014 u. für 2 n. = 0,036. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3840. 21/11. [5/11.] 1903. Stockholms Högskola.) MEUSSER.

William Huggins u. **Lady Huggins**, *Spektrum der freiwilligen Lumineszens von Radium bei gewöhnlichen Temperaturen.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London **72**. 196; C. **1903**. II. 708.) Durch spektrophotographische Verss. mit reinem $RaBr_2$ und langen Expositionszeiten wurde bis ins einzelne bestätigt, daſs das Lumineszenspektrum des Ra mit dem Bandenspektrum des N identisch ist. Hieraus geht hervor, daſs durch die Ra-Strahlen ähnlich wie durch elektrische Entladung die N-Molekeln der Umgebung zur Lumineszenz angeregt werden. Br-Molekeln wie die des Ra selbst zeigen diese Empfänglichkeit nicht. (Proc. Royal Soc. London **72**. 409—13. 21/11. [29/10.] 1903.) MITTASCH.

E. Mulder, *Selbstzersetzung des Silberperoxydnitrats.* Es werden die im Laufe der letzten Jahre gemachten, an die früheren diesbezüglichen Unterss. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 163; **19**. 145; C. **98**. II. 267; **1900**. II. 838) sich anschlieſsenden Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Selbstzers. des *Silberperoxydnitrats*, $3Ag_2O_3 \cdot AgNO_3 \cdot 2O$, mitgeteilt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 385—86. 10/11. 1903. [Oktbr. 1902.] Utrecht.) HENLE.

E. Mulder, *Versuch zur Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Silberseleniat.* Ein diesbezüglicher, 3 Tage hindurch fortgesetzter Vers., welcher in der Weise angestellt wurde, daſs die Lsg. mit auf einem Filter befindlichen Ag-Carbonat neutralisiert wurde, während das Ag-Seleniat sich auf einem zweiten Filter befand, verlief völlig resultatlos. Übrigens lassen die geringe Löslichkeit des Ag-Seleniats u. das Verhalten der Selensäure gegen HCl ($H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + 2Cl + H_2O$) voraussehen, daſs eine S. der Zus. H_2SeO_{4+x} sich nicht bilden wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 387. 10/11. 1903. [Oktbr. 1902.] Utrecht.) HENLE.

E. Mulder, *Über die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd, -dioxyd, -carbonat und -nitrat.* Um festzustellen, in welcher Weise H_2O_2 auf Silberverbb. einwirkt, wurden abgewogene Mengen von Silberdioxyd, -oxyd (sowohl auf trocknem wie auf feuchtem Wege bereitet), -carbonat, -nitrat u. -peroxydnitrat mit W. u. H_2O_2 versetzt u. das Gemisch sodann in einen Vakuumexsikkator gebracht; obgleich bei Zusatz des H_2O_2 stets O (meist unter Aufbrausen) frei wurde, so konnte doch eine wesentliche Gewichtsdifferenz zwischen dem Ag-haltigen Rückstande u. dem Ausgangsmaterial nicht beobachtet werden, ausgenommen im Falle des Ag-Carbonats, wo indes der Verlust sich als auf dem Entweichen von CO_2 beruhend erwies. Hiernach muſs man schlieſsen, daſs die genannten Ag-Verbb. bei Einw. von H_2O_2 chemisch nicht verändert werden, sondern nur eine katalytische Wirkung ausüben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 388—400. 10/11. 1903.) HENLE.

E. Mulder, *Über die Strukturformel des sogenannten Silberperoxydnitrats.* Auf

der Tatsache fußend, daß eine O-Verb. des F nicht bekannt ist, hat TANATAR (Z. anorg. Ch. **28**. 331; C. **1901**. II. 1300) einer von ihm aufgefundenen Verb. Ag_7FO_8 die Konstitution $2Ag_3O_4 \cdot AgF$ und gleichzeitig dem Silberperoxydnitrat, Ag_7NO_{11}, die Konstitution $2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3$ zugeschrieben. Demgegenüber ist festzustellen, daß ein Grund, eine F-O-Verb. unter allen Umständen für nichtexistenzfähig zu erklären, nicht vorliegt, und die Strukturformel $3Ag_2O_2 \cdot AgNO_3$ den Tatsachen besser entspricht als die Formel $2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 405—6. 10/11. 1903. [Oktbr. 1902.] Utrecht.) HENLE.

Emil Baur, *Über farbenempfindliches Chlorsilber*. 1%ig. Lsgg. von CAREY LEAschem goldbraunem Ag werden mit wechselnden unzureichenden Mengen Chlorw. versetzt u. zu dem so entstehenden Gemisch von AgCl u. Ag_2Cl 5% Gelatine gefügt. Damit hergestellte Platten geben nach einstündiger Belichtung das Sonnenspektrum in den natürlichen Farben wieder, welches auch das Verhältnis von AgCl : Ag_2Cl sein möge. Die letzten Reste Ag_2Cl werden durch HNO_3 nur sehr schwer aus dem „Photochlorid" herausgel., entsprechend den letzten Spuren Ag einer AuAg-Legierung. Der F. der subchloridreichen Photochloride scheint höher zu liegen als der des reinen AgCl. Die Schmelzen sind stets klar und von gleicher Färbung. Hieraus und auch aus dem Verhalten verschieden zusammengesetzter Photochloride gegen Bleichfll. von bekanntem Potential schließt der Vf. im Gegensatz zu LUTHER (Z. physik. Ch. **30**. 653 ff.; C. **1900**. I. 388), daß die Photochloride eine ununterbrochene homologe Mischungsreihe bilden. Ist das der Fall, so lassen sich die Polarisationsphänomene leicht durch die Verschiedenheit des Chlorpartialdruckes, der mit der Belichtung u. der Zus. der Photochloride variiert, erklären. Die umkehrbare „Farbenanpassung" der Photochloride läßt sich am besten mit der Umwandlung von optischen Antipoden ineinander vergleichen. Rotes u. blaues Ag_2Cl befinden sich in stationärem Gleichgewicht, das durch rotes Licht in dem Sinne $Ag_2Cl_{blau} \longrightarrow Ag_2Cl_{rot}$ verschoben wird, weil das rote Licht auf die rote Modifikation nicht einwirkt (photochemische Polarisation). Dann müßte im Dunkeln allmählich wieder Gleichgewicht eintreten; d. h. die Bilder müßten verschwinden. Die Rückverwandlung findet aber überaus langsam statt. (Z. physik. Ch. **45**. 613—26. 24/11. [Juli] 1903. München. Technische Hochschule.) ROTH-Berlin.

E. Müller, *Lichtabsorption wässriger Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen*. Vf. untersucht die Änderung des molekularen Extinktionskoeffizienten (A) mit der Konzentration bei einer Reihe von Cu-Salzen quantitativ, bei Ni-Salzen qualitativ. Bei $CuSO_4$ ist A von der Konz. unabhängig, gilt also das BEERsche Gesetz, auch von der Temperatur ist A unabhängig. Für $CuCl_2$ gilt das BEERsche Gesetz erst in verd. Lsgg., auch ändert sich A stark mit der Temperatur. Aus dem Gange der Kurve ergibt sich, daß A im ultravioletten Gebiet noch nicht konstant zu sein braucht, wenn es im sichtbaren seinen Grenzwert schon erreicht hat. $CuBr_2$ verhält sich dem $CuCl_2$ analog. Erhöhung der Temperatur wirkt wie Erhöhung der Konzentration. Für $Cu(NO_3)_2$ u. $(ClO_3)_2$ gilt das BEERsche Gesetz für Blau und Violett; am roten Ende des Spektrums absorbieren die konz. Lsgg. etwas zu stark. Für das Acetat wurde der Endwert von A nicht erreicht, da A erst bei sehr großer Verdünnung konstant wird.

Die molekularen Extinktionskoeffizienten sämtlicher verd. Cu-Lsgg. sind gleich, wie es die OSTWALD-KNOBLAUCHsche Theorie verlangt; stets wird das rote Ende des Spektrums absorbiert. Die Abweichungen, welche konz. Lsgg. des Chlorids u. Bromids zeigen, rühren wahrscheinlich von Absorptionen des Cl_2 und Br_2 her, da die Eigenschwingungen der beiden Elemente in der Nähe der anormalen Gebiete liegen; die Eigenschwingung des SO_4 liegt so weit im Ultraviolett, daß sie keinen

Einfluſs auf das sichtbare Gebiet hat. Die Ni-Salze verhalten sich den Cu-Salzen analog, doch sind die Anomalitäten kleiner. Ni absorbiert das rote u. blaue Ende des sichtbaren Spektrums. — Alle Erscheinungen stehen mit der elektrolytischen Dissociationstheorie im Einklang. (Ann. der Physik **12**. 767—86. 27/10. [18/7.] 1903. Berlin. Phys. Inst.) ROTH-Berlin.

Victor Lenher, *Goldfluorid.* Da Flufsspat häufig von Gold begleitet in der Natur vorkommt, besonders auch in den Ablagerungen der Telluriderze, hielt es Vf. für möglich, daſs Goldfluorid einen Anteil an der Genesis dieser Ablagerungen habe, u. hat deshalb die Beziehungen zwischen Gold u. Fluor näher untersucht. Zunächst wurde versucht, durch Einw. von Fluorwasserstoffsäure auf Goldoxyd Goldfluorid darzustellen. Fein verteiltes Goldoxyd — erhalten durch Einw. von MgO auf $AuCl_3$ — kann unbegrenzte Zeit mit HF oder einem Gemisch aus HF und HNO_3 in Kontakt bleiben oder wochenlang gekocht werden, ohne daſs irgend eine Veränderung eintrat. Auch durch Wechselwirkung zwischen $AuCl_3$ u. AgF konnte Goldfluorid nicht erhalten werden. Beide Salze sind in W. l. Die Voraussetzung, daſs in wss. Lsg. beide Salze nach der Gleichung:

$$AuCl_3 + 3AgF = AuF_3 + 3AgCl$$

aufeinander einwirken würden, bestätigte sich jedoch nicht. Der Reaktionsverlauf entspricht vielmehr der Gleichung:

$$AuCl_3 + 3AgF + 3H_2O = 3AgCl + Au(OH)_3 + 3HF.$$

Falls zunächst Goldfluorid gebildet werden sollte, wird es momentan durch W. zers. Vf. hat deshalb versucht, die beiden Salze in wasserfreien Lösungsmitteln aufeinander einwirken zu lassen. Es wurden untersucht: Alkohol, Äther, CS_2, Bzl., Terpentinöl, Pentan, Hexan, Chlf., CCl_4, Äthylnitrat, Nitrobenzol, Äthylacetat, Äthylpropionat und Pyridin. In allen diesen Lösungsmitteln sind die beiden Salze entweder unl., oder sie werden durch dieselben zers. Goldfluorid scheint demnach nicht nur bei Ggw. von W., sondern überhaupt bei den gewöhnlichen im Laboratorium wie in der Natur gegebenen Bedingungen nicht existenzfähig zu sein. (MOISSAN, C. r. d. l'Acad. des sciences **70**. 843 hat durch Einw. von Fluorgas auf Gold bei Rotglut eine gelbe hygroskopische Substanz erhalten, die sich leicht in Au und F zersetzt. PRAT, Read before the Wisconsin Academie of Science 26/12. 1902, hat ein Goldsuboxyd, Au_2O_3, dargestellt, das sich mit HF vereinigt, ohne sich zu lösen.) Es ist bemerkenswert, daſs Fluor, das aktivste aller Elemente, eine so geringe Affinität zum Golde besitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1136—38. November [8/9.] 1903.) ALEXANDER.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Untersuchungen über die Propylenderivate.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 319—48. 10/11. 1903. — C. **1903**. II. 486.) HENLE.

W. Alberda van Ekenstein und **J. J. Blanksma**, *Über einige Hydrasone, die sich vom p-Nitrophenyl- und vom p-Dinitrodibenzylhydrazin ableiten.* Infolge der leichten B. von Aceton-p-nitrophenylhydrazon eignet sich p-Nitrophenylhydrazin sehr gut zur *Bestimmung des Acetons im denaturierten Spiritus*: Man verdünnt 5 ccm des letzteren mit 15 ccm W. und versetzt mit einer Lsg. von 0,4 g p-Nitrophenylhydrazin in 5 ccm 30%ig. Essigsäure; das sofort ausfallende Aceton-p-nitrophenylhydrazon (F. 148°) wird nach $^1/_2$ Stunde abgesaugt, mit 20%ig. A. nachgewaschen, bei 105—110° getrocknet und gewogen. Etwa vorhandener Aldehyd wird

vor Ausführung der Best. durch Zusatz einiger Tropfen Alkali zers. — Ebenso wie Aceton reagieren auch Diäthylketon u. Äthylmethylketon mit p-Nitrophenylhydrazin; *Diäthylketon-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$, bildet gelbe Kristalle vom F. 141°, *Äthylmethylketon-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, schm. bei 128°.

Anschliefsend wurden die p-Nitrophenylhydrazone u. p-Dinitrodibenzylhydrazone verschiedener Zucker und Aldehyde dargestellt. — *Glucose* liefert zwei isomere *Glucose-p-nitrophenylhydrazone*, $C_{12}H_{17}O_7N_3$, je nachdem man in alkoh. oder essigsaurer Lsg. arbeitet; in ersterem Falle erhält man gelbe, in A. wl. Kristalle (aus A.) vom F. 185° und $\alpha_D = +21{,}5°$, im zweiten gelbe Kristalle (aus A.) vom F. 195° und $\alpha_D = -128{,}7°$. Beim Erhitzen mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lsg. liefern beide Hydrazone dasselbe Osazon vom F. 257° (Hyde, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1810; C. **99**. II. 201); es beruht dies darauf, dafs das Hydrazon vom F. 185° unbeständig ist u. in essigsaurer Lsg. in sein Isomeres übergeht. — *Mannose* liefert gleichfalls zwei verschiedene p-Nitrophenylhydrazone; bewirkt man die Kondensation in methylalkoh. Lsg., so erhält man ein *Mannose-p-nitrophenylhydrazon* vom F. 190° (gelbe Kristalle aus W., 100 ccm W. lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,012 g), arbeitet man in essigsaurer Lsg., so resultiert eine isomere Verb. vom F. 202°. — Von den übrigen untersuchten Zuckern wurde nur je ein p-Nitrophenylhydrazon erhalten. Es wurden bereitet: *Fruktose-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{17}O_7N_3$, gelbe Kristalle aus A., F. 176°, $\alpha_D = +16°$; *Galaktose-p-nitrophenylhydrazon*, F. 192°, $\alpha_D = +45{,}6°$; *Xylose-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}O_6N_3$, F. 156°, ll. in A.; *Rhamnose-p-nitrophenylhydrazon*, F. 186°, $\alpha_D = +21{,}4°$; *Arabinose-p-nitrophenylhydrazon*, F. 168°, $\alpha_D = +48{,}3°$. — Durch Erhitzen mit Benzaldehyd werden die genannten Hydrazone sämtlich zers. unter Rückbildung des entsprechenden Zuckers und B. von *Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, F. 190° (nicht 90°, wie Hyde, l. c., angibt). — Die Drehung der angeführten Verbb. wurde stets in der Weise bestimmt, dafs das Hydrazon in Pyridin gel. und sodann die gleiche Menge CH_3OH zugefügt wurde.

Es wurden noch dargestellt: *o-Nitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, F. 250°, *p-Tolylaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, F. 198°, *Salicylaldehyd p-nitrophenylhydrazon*, F. 225°; *Glucose-p-dinitrodibenzylhydrazon*, F. 142°, *Galaktose-p-dinitrodibenzylhydrazon*, F. 153°, *Fruktose-p-dinitrodibenzylhydrazon*, F. 112°; *o-Nitrobenzaldehyd-p-dinitrodibenzylhydrazon*, F. 120°, *p-Tolylaldehyd-p-dinitrodibenzylhydrazon*, $CH_3 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot CH : N \cdot N(CH_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot NO_2)_2$, F. 163°, *Salicylaldehyd-p-dinitrodibenzylhydrazon*, $HO \cdot {}^1C_6H_4{}^2 \cdot CH : N \cdot N(CH_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot NO_2)_2$, F. 183°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 434 bis 439. 10/11. [August] 1903. Amsterdam. Lab. des Finanzministeriums.) Henle.

T. Kametaka, *Die Zusammensetzung der sogenannten Elaeomargarinsäure.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 200. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 657.) Henle.

W. Herz und **G. Muhs**, *Über die Löslichkeit einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure. Calciumtartrat*, $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, gibt bei 26—27° mit W. eine Lsg., von der 50,052 ccm 0,0216—0,0219 g bei 70° hinterlassen. Dieselbe Anzahl ccm einer 2,85 n. Essigsäurelsg. geben mit sonst gleichen Bedingungen 0,1969—0,1971 g Rückstand. Die entsprechenden Werte von *Strontiumtartrat*, $SrC_4H_4O_6 + 3H_2O$, sind 0,1134—0,1135, resp. 0,4979—0,4982, von *Bariumtartrat*, $BaC_4H_4O_6$, ein amorphes Salz, 0,0323—0,0332, resp. 0,1736—0,1743. — Vom *Calciumoxalat*, $CaC_2O_4 + H_2O$, lösen sich in 50,052 ccm W. 0,0017 und in 2,89 n. Essigsäure 0,0058 wasserfreies Salz. Mit etwa 16,25 n. Säurelsg. entstehen anscheinend kolloidale Lsgg. — Beim Eindampfen einer Lsg. von *Strontiumoxalat*, $SrC_2O_4 + H_2O$, in W. bleiben aus 50,052 ccm 0,0044—0,0045 g u. in 2,89 n. Essigsäure 0,0320—0,0321 g. — *Bariumoxalat*, $BaC_2O_4 + {}^1/_2H_2O$, liefert 0,0077—0,0078 g

und in 2,85 n. Essigsäure 0,0555—0,0556 g Rückstand. Bei allen Löslichkeitsverss. zeigt sich, daſs der geringste Rückstand aus W. und hoher Essigsäurekonzentration verbleibt, und die Löslichkeiten mit der elektrischen Leitfähigkeit der Essigsäure annähernd parallel gehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3715—18. 21/11. [31/10.] 1903. Breslau. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

L. Maquenne, *Über die Rückbildung des Stärkekleisters.* Kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 88; C. **1903**. II. 557) hat Vf. gezeigt, daſs unter Ausschluſs einer biochemischen Einw. sich der Stärkekleister mit der Zeit zurückbildet, d. h. zum Teil in Malzauszug in der Kälte unl. wird. Seine Unterss. fortsetzend, hat Vf. nunmehr den Einfluſs der Temperatur und der Mineralsäuren auf diese Rückbildung studiert, wobei die letzteren in solch geringer Menge angewandt wurden, daſs selbst ein Beginn der Verzuckerung unmöglich war. Es ergab sich, daſs die Rückbildung um so rascher eintritt, und eine um so tiefgehendere ist, je niedriger die Temperatur ist, daſs sie ferner durch die Ggw. von Mineralsäuren selbst in Mengen von nur $^1/_{10000}$ begünstigt wird, u. daſs sie schlieſslich sich einer Grenze nähert, die in neutraler Fl. u. bei 0° nahe bei 30% liegt. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von WOLFF und FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 718; C. **1903**. II. 1451). Die *Amylokoagulase* erleichtert also nur eine Umwandlung, die sich auch unter anderen Einflüssen, und zwar ausschlieſslich physikalischer oder chemischer Natur, vollzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 797—99. [16/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Artur Slator, *Chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol unter dem Einfluſs verschiedener Katalysatoren und des Lichtes.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem Soc. s. C. **1903**. I. 1398—99.) Im Dunkeln reagiert Cl_2 so langsam auf Bzl., daſs man das Molekulargewicht des gel. Cl_2 und des Chlorjods bestimmen kann. Vf. findet 0,88 × Cl_2 und 0,85 × JCl, ähnlich wie J_2 gefunden ist. JCl und Bzl. reagieren im Licht miteinander; dabei tritt nur Substitution auf. Zinntetrachlorid u. Eisenchlorid wirken in derselben Weise katalytisch, aber die Temperaturkoeffizienten beider Rkk. sind ganz verschieden. Unter der Einw. von $SnCl_4$ ist $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ = 1,47, für $FeCl_3$ 2,5. Die Addition des Cl_2 unter dem Einfluſs des Lichtes hat einen gröſseren Temperaturkoeffizienten, als die meisten Lichtrkk. $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ = 1,5; der Temperaturkoeffizient der Jodkatalyse ist verschwindend klein. — Folgen theoretische Auseinandersetzungen über Reaktionsordnung u. Mechanismus der Rk. und Isolierung von Zwischenprodd. — In den vom Vf. untersuchten Fällen beteiligen sich die Katalysatoren wahrscheinlich an den Rkk. Da das Licht die Art und die Ordnung der Rkk. verändert, ist anzunehmen, daſs das Cl_2 durch das Licht verändert wird, daſs durch das Licht das Gleichgewicht zu Gunsten des „aktiven" Cl_2 verschoben wird. (Z. physik. Ch. **45**. 513—56. 24/11. [Juni] 1903. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) ROTH-Berlin.

Eug. Bamberger und **Rud. Hübner**, *Über die drei stellungsisomeren Nitronitrosobenzole. (Auszug aus der Dissertation von R. Hübner, Zürich 1902.)* Die Vff. haben die drei Nitronitrosobenzole durch Oxydation der entsprechenden Nitraniline mit Sulfomonopersäure dargestellt und nach verschiedenen Richtungen untersucht.

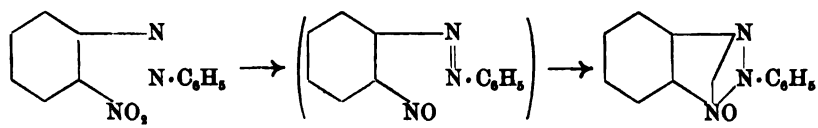
Erstes Kapitel: Die drei Nitronitrosobenzole. 1. Die *Oxydation des o-Nitranilins* wurde in folgender Weise ausgeführt: 10 g o-Nitranilin wurden in 900 ccm h. W. gelöst u. durch Abkühlung in feinen Flocken wieder abgeschieden;

die so bereitete Suspension wurde mit 218 ccm schwefelsäurehaltiger Sulfomonopersäurelsg. (= 2,4 g aktivem Sauerstoff) 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Das Hauptprod. der Oxydation ist *o-Nitronitrosobenzol*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (78%); daneben werden geringe Mengen *o-Dinitrobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_2$, u. *o-o'-Dinitroazoxybenzol*, $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2N_2O$, sowie harzige und amorphe Produkte erzeugt. Das *o-Nitronitrosobenzol*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, kristallisiert aus Chlf. in schwach gelblichen, fast farblosen Nadeln. F. 126—126,5°; die Schmelze ist grün gefärbt. Die Verb. ist mit Dampf leicht flüchtig. In Chlf., Bzl., Aceton ist sie in der Wärme ll., in h. A. und h. Lg. zl., in Ä., PAe. und W. swl. — 2. 20 g *m-Nitranilin* wurden in 1500 ccm W. suspendiert u. mit 770 ccm genau neutralisierter Sulfomonopersäurelösung (= 4,7 g aktivem O) ½ Stunde geschüttelt. Es wurden erhalten: 9,85 g *m-m'-Dinitroazoxybenzol*, $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2N_2O$, 9,8 g *m-Nitronitrosobenzol* u. 0,2 g *m-Dinitrobenzol*. Bei Anwendung einer freie H_2SO_4 enthaltenden Sulfomonopersäurelsg. traten dieselben Oxydationsprodd., jedoch in anderem Mengenverhältnis auf, z. B. aus 10 g m-Nitranilin unter Einw. von 2 Atomen aktivem O: 8,52 g Dinitroazoxybenzol, 0,13 g Nitronitrosobenzol, 0,84 g Dinitrobenzol. *m-Nitronitrosobenzol*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, bildet farblose Nadeln, die bei 89,5—90,5° zu einer grünen Fl. schm.; ll. in Chlf., Aceton, Eg., Bzl., h. A., h. Lg., wl. in Ä., swl. in W. Das Auftreten des m-Nitronitrosobenzols in zwei Modifikationen (vgl. ALWAY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2530; C. **1903**. II. 491) haben die Vff. nicht beobachtet. Mit Anilin reagiert das m-Nitronitrosobenzol in Eg.-Lsg. fast quantitativ unter B. von *m-Nitroazobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, dessen F. bei 95,5—96° gefunden wurde; dasselbe kann auch aus Nitrosobenzol und m-Nitranilin in ebenfalls fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. — 3. 20 g *p-Nitranilin* wurden in 1500 ccm W. suspendiert und mit 600 ccm neutralisierter Sulfomonopersäurelsg. (= 4,62 g aktivem O) 4 Stdn. geschüttelt und dann 40 Stunden stehen gelassen. Erhalten wurden 8,15 g *p-Nitronitrosobenzol*, 9,8 g *p-p'-Dinitroazoxybenzol*, 2,5 g *p-Dinitrobenzol*. Auch hier wächst die Menge des Azoxykörpers erheblich an, wenn man die Sulfomonopersäure in nicht neutralisiertem Zustande anwendet. *p-Nitronitrosobenzol*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, kristallisiert aus A. in schwachgelben Nadeln, die bei 118,5—119° zu einer grünen Fl. schmelzen; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, h. A., zwl. in Lg., swl. in Ä., W. Kann durch Erhitzen mit Salpetersäure (D. 1,26) bis zu beginnendem Sieden fast quantitativ zu p-Dinitrobenzol oxydiert werden. Beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen p-Nitronitrosobenzols und Anilins in Eg. bildet sich in guter Ausbeute das bisher nicht bekannte *p-Nitroazobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, orangerote Blättchen oder Nadeln, F. 134—135°, ll. in Chlf., Aceton, Bzl., h. A., h. Eg., h. Lg., swl. in k. Lg., mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig.

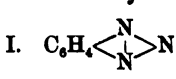
Zweites Kapitel: Einige Reaktionen des o-Nitronitrosobenzols und o-Nitronitrosotoluols. 1. *Einw. von alkoholischem Kali auf o-Nitronitrosobenzol.* Wird o-Nitronitrosobenzol mit 12%ig. methylalkoholischem Kali übergossen, so entsteht sofort eine tiefviolette Lsg., vielleicht infolge B. eines nitronsauren Salzes. Die Lsg. wurde eine Woche sich selbst überlassen und dann freiwilliger Verdunstung unterworfen. Aus 15 g o-Nitronitrosobenzol wurden erhalten: 2,35 g *o-o'-Dinitroazoxybenzol*, $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2N_2O$ (strohgelbe Nadeln, F. 175—175,5°, ll. in Aceton, Chlf., h. Bzl., wl. in A., Lg., k. Bzl.), 8,22 g *o-o'-Nitrooxyazoxybenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (gelbe Nadelbüschel aus Lg., F. 91—92°, ll. in Chlf., Bzl., h. A., h. Lg.), 0,2 g eines gelben, neutralen Öles, 0,1 g gelber Blättchen vom F. 184—185°, ferner salpetrige S. und o-Nitrophenol. — 2. *Einw. von Wasser auf o-Nitronitrosobenzol.* Die Verb. wurde mit der zehnfachen Menge sd. W. 60 Stdn. im Dampfschrank erhitzt. Aus 20 g o-Nitronitrosobenzol wurden erhalten: 0,73 g *o-o'-Nitrooxyazoxybenzol*, 1,85 g *o-o'-Dinitroazoxybenzol*, 0,12 g *o-Dinitrobenzol*, 0,20 g *o-Nitrophenol*, wenig *o-Nitranilin*, über 12 g Harz, Salpetersäure, Ammoniak, Stick-

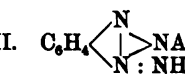
stoff (?) und Unbekanntes. — 3. *Oxydation des o-Nitronitrosobenzols.* Wird o-Nitronitrosobenzol mit Salpetersäure (D. 1,26) eine halbe Stunde auf 90—95° erhitzt, so wird es zu ca. 90% in *o-Dinitrobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_2$ verwandelt; daneben entstehen geringe Mengen saurer Prodd. — 4. *o-Nitroazokörper* werden leicht erhalten durch *Kondensation der o-Nitronitrosoverbb. mit aromatischen Aminen. o-Nitroazobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, kristallisiert aus A. in orangeroten Prismen, F. 70,5—71°, flüchtig mit Wasserdampf, ll. in Chlf., Bzl., Eg., h. A., h. Lg. — *o-Nitrophenyl-o-azotoluol*, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4(CH_3)^2$. Bräunlich orangerote Nadeln aus A. F. 108—109°; ll. in Chlf., Eg., Bzl., Aceton, Ä., h. A., h. Lg. — *o-Nitrophenyl-p-azotoluol*, $(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. Orangerote Nadeln aus A. F. 88°, ll. in Bzl., Eg., Ä., Chlf., Aceton, h. A., h. Lg. — *o-Nitrophenylazo-p-chlorbenzol*, $(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl^4$. Hellorangerote Blättchen mit grüngoldigem Schimmer, F. 145 bis 146°, ll. in Ä., Aceton, h. Bzl., zl. in h. Lg., zwl. in A. — *o-Nitrophenylazo-2,4-dichlorbenzol*, $(NO_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3Cl_2^{2,4}$. Lachsfarbene Nadeln aus A. F. 155,5°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, h. Lg., zl. in Ä., wl. in A. — *o-Nitrophenylazo-2,4,6-trichlorbenzol*, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_2Cl_3^{2,4,6}$. Rotstichig gelbe Blättchen aus A. F. 143°, ll. in Bzl., Aceton, Chlf., h. A., h. Lg., h. Eg. — *o-Nitrophenylazo-p-brombenzol*, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4Br^4$. Ziegelrote Blättchen mit grüngoldigem Schimmer. F. 152,5°, ll. in Aceton, Chlf. h. Bzl., h. Lg., wl. in A., Ä. — Durch Oxydation von *m-Nitro-p-toluidin*, $(CH_3)^4C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)^3$, mit Sulfomonopersäure erhält man das *4-Methyl-1-nitroso-2-nitrobenzol*, $(CH_3)^4C_6H_3(NO)^1(NO_2)^3$, gelbe Nadeln aus A., F. 145—145,5°, ll. in h. Bzl., h. Aceton, h. Chlf., zl. in h. A., h. Lg., wl. in Ä. Durch Kondensation mit Anilin in Eg.-Lsg. entsteht *2-Nitro-4-methylazobenzol*, $(CH_3)^4C_6H_3(NO_2)^2 \cdot N^1 : N \cdot C_6H_5$, ponceaurote Nadeln, F. 71—71,5°, ll. in Bzl., Eg., Ä., Chlf., h. Lg.; h. PAe., h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3803—22. 21/11. [5/11.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger und **R. Hübner**, *Reduktion von o-Nitroazokörpern.* (*Auszug aus der Dissertation von R. Hübner, Zürich 1902.*) Werden *o-Nitroazokörper* mit wss. Schwefelnatriumlsg. reduziert, so werden sie der Hauptsache nach in *Azimidoxyde* übergeführt. Bei dieser Rk. sind die o-Nitrosoazokörper als erstes Reaktionsprod. anzunehmen; durch spontane Umlagerung entstehen aus ihnen die gegen gewisse Reduktionsmittel beständigen Azimidoxyde:



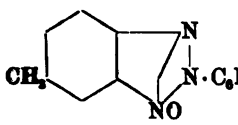
Werden die Azimidoxyde mit Zinnchlorür und Salzsäure weiter reduziert, so gehen sie fast quantitativ in Arylazimidobenzole (vgl. z. B. Formel I.) über. Die Azimidoxyde sind als Strukturanaloga der von ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1457) erhaltenen Diazohydrüre (II.) anzusehen.





Phenylazimidobenzoloxyd, $C_{12}H_9ON_3$. B. aus o-Nitroazobenzol und NaSH in wss.-alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Weiſse Nadeln aus Lg. F. 88,5°; in konz. HCl l., durch W. fällbar. — *p-Bromphenylazimidobenzoloxyd*, $C_{12}H_8ON_3Br$. B. aus o-Nitro-p'-bromazobenzol und NaSH-Lsg. Weiſse Nadeln aus Lg. F. 162 bis 162,5°; ll in Chlf., h. Lg., h. Bzl., h. Eg., h. Aceton, zl. in h. A., zwl. in Ä., PAe. Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. HCl *p-Bromphenylazimido-*

benzol, $C_{12}H_8N_2Br$, weiße Nadeln, F. 174°, ll. in Chlf., h. Lg., zl. in Eg., Bzl., Ä., Aceton, wl. in A., PAe. — *p-Chlorphenylazimidobenzoloxyd*, $C_{12}H_8ON_2Cl$. Weiße Nadeln, F. 155,5—156,5°, ll. in Chlf., Eg., Bzl., h. Aceton, h. A., wl. in Ä., PAe. — *p-Chlorphenylazimidobenzol*, $C_{12}H_8N_2Cl$. Nadeln, F. 167,5 bis 168,5°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., Eg., h. Lg., wl. in A. — *Phenylazimidotoluoloxyd*, $C_{13}H_{11}ON_3$ (III.). Blättchen. F. 142,5°; ll. in Bzl., Chlf., Eg., h. Aceton, h. A., h. Lg., wl. in Ä., PAe. — *Phenylazimidotoluol*, $C_{13}H_{11}N_3$. Prismen, F. 98,5°, ll. in Aceton, Ä., Bzl., Eg., h. Lg., h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3822—27. 21/11. [5/11.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

III. 

Eug. Bamberger und **Rud. Hübner**, *Oxydation des p-Phenylendiamins.* Unterwirft man *p-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2$, der Einw. des CAROschen Reagens unter Verwendung eines nicht allzu großen Überschusses an aktivem Sauerstoff, so entsteht — gleichviel ob eine wss. oder äther. Lsg. oxydiert wird — unter allen Umständen als Hauptprod. der Rk. *p-Nitranilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, ein verhältnismäßig geringer Teil wird weiter oxydiert, und zwar in wss. Lsg. zu *p,p'-Dinitroazoxybenzol*, $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2N_2O$, und *p-Dinitrobenzol*, in äther. Lsg. nur zu letzterem. Das als Vorstufe des p-Nitranilins anzunehmende *p-Nitrosoanilin* kann bei Benutzung äther. Phenylendiaminlsg. scharf nachgewiesen und auch in reinem Zustande isoliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3827—31. 21/11. [5/11.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger und **Rich. Seligman**, *Notiz über Oxydation von Äthylendiamin.* Eine mit 5 g *Äthylendiaminhydrat* und 216 ccm neutraler Sulfomonopersäurelsg. (= 2 g aktivem O) beschickte Champagnerflasche wurde in ein Bad von 40° gegeben, rasch mit Dampf auf ca. 95° erhitzt u. 8 Min. auf dieser Temperatur erhalten. Der schnell abgekühlte und 15 Stunden im Eisschrank aufbewahrte Flascheninhalt gab bei 3½-stündiger Extraktion im HAGEMANNschen App. an Ä. 0,5 g *Glyoxim*, $[\cdot CH : N \cdot OH]_2$, ab. Die wss., vom Glyoxim befreite und durch freiwillige Verdunstung konz. Lsg. zeigte die Eisenrk. der Hydroxamsäuren, gab aber auf Zus. von Natrium- und Kupferacetat keine Fällung.

Bei einem zweiten Vers. wurden 5 g Äthylendiaminhydrat mit 220 ccm neutraler Sulfomonopersäurelsg. (= 1,75 g aktivem O) übergossen und die Fl. 2—3 Min. sich selbst überlassen. Beim Extrahieren mit Ä. wurde an diesen Glyoxim und eine Hydroxamsäure abgegeben, deren Cu-Salz schwerlöslich ist, während in der wss. Schicht eine Hydroxamsäure verblieb, welche mit Na-Acetat und Kupferacetat keinen Nd. gab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3831—33. 21/11. [5/11.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger und **Johannes Frei**, *Über „gemischte" Tetrazokörper.* Die Vff. haben beobachtet, daß sich gewisse (polyhalogenierte) Diazoverbb. mit *Nitroäthan* auch im Verhältnis 2 : 1 vereinigen; so bildet o,o,p-Trichlordiazobenzol mit Nitroäthan neben dem schon bekannten Nitroacetaldehydtrichlorphenylhydrazon, $NO_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$, das *Bistrichlorphenylazonitroäthan*, $NO_2 \cdot C(CH_3)(\cdot N : N \cdot C_6H_2Cl_3)_2$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 97,5° (Zers.), ll. in Bzl., h. Aceton, h. Ä., wl. in A., unl. in Ätzalkalien. — *Bis-o,o,p-tribromphenylazonitroäthan*, $NO_2 \cdot C(CH_3)(\cdot N : N \cdot C_6H_2Br_3)_2$. Gelbe Kristallkörner aus Aceton, F. 98° (Zers.), l. in h. Aceton mäßig l. in Ä., wl. in A., unl. in Ätzalkali. — *Nitroacetaldehyd-o,o,p-tribromphenylhydrason*, $NO_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$. Gelbe Blättchen aus A. F. 116—117°

(unkorr.), zl. in h. Lg.; l. in verd. Ätzalkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3833 bis 3835. 21/11. [5/11.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

A. E. Hunter und **F. S. Kipping**, *Einige Salze des d- und l-α-Phenyläthylamins.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 203. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1061.) HENLE.

E. Wedekind, *Über die Äthylallylmethylphenylammoniumjodide.* (*XIV. Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom;* Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1163; C. **1903**. I. 1186.) Das Benzylallylmethylphenylammoniumjodid, $(C_6H_5 \cdot CH_2)(C_3H_5)(CH_3)(C_6H_5)N \cdot J$, existiert bekanntlich in zwei isomeren Formen, von welchen die eine aus Methylbenzylanilin + Halogenallyl oder aus Methylallylanilin + Halogenbenzyl, die andere dagegen aus Benzylallylanilin + Halogenmethyl gewonnen wird. — Wenn diese Isomerie sterischer Natur war, so stand zu erwarten, daſs sie bei Vergröſserung der Radikale um so deutlicher hervortreten, bei Verkleinerung der Radikale jedoch, infolge geringerer Stabilität der einen Modifikation, event. ganz verschwinden würde. — Das erstere dieser Probleme war experimentell nicht zu lösen, da die Einführung von Äthyl statt Methyl nur auf einem Wege (Äthylallylanilin + Jodbenzyl; vgl. LIEBIGs Ann. **318**. 96; C. **1901**. II. 883) gelingt. Dagegen war es möglich, das Äthylallylmethylphenylammoniumjodid wiederum nach drei Verff. zu synthetisieren, und zwar wurde aus Methyläthylanilin + Jodäthyl direkt ein kristallisiertes Additionsprod. gewonnen, während die Vereinigung von Allyläthylanilin + Jodmethyl, sowie von Allylmethylanilin + Jodäthyl amorphe Substanzen ergab, die durch mechanische Einflüsse oder durch Umkristallisieren aus Chlf. in das ersterwähnte kristallin. Salz übergingen. Die Chloroplatinate aller drei Kombinationen sind identisch.

Das *Allylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_3H_5$, stellt man am besten aus Na-Formanilid + Allyljodid, Verseifen des Prod., Überführen der Rohbase in das Nitrosoderivat und Spalten des letzteren dar. Aus der konz. salzsauren Lsg. der Base (Kp_{736}. 217 bis 219°) fällt H_2PtCl_6 braungelbe, sich beim Kochen mit W. schwärzende Kristalle des Pt-Doppelsalzes. — Zur Umwandlung in *Benzylallylanilin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)(C_3H_5)(C_6H_5)N$ (Kp_{15}. 184—186°), läſst man am besten Benzyljodid in der Kälte einwirken. — Ein Gemisch von 9,8 g Methyläthylanilin und 12,1 g Allyljodid erstarrt innerhalb 1 bis 2 Tagen zu kristallisiertem *Äthylallylmethylphenylammoniumjodid*, $C_{12}H_{16}NJ$. Rhombische, hygroskopische Tafeln mit 1 Mol. Kristallchlf. aus Chlf., die nach FOCK hemiëdrische Flächen zeigen; F. 75—80°; ll. in A., W., Chlf.; wl. in Lg., Bzl., Ä.; spaltet beim Kochen mit W. Chlf. ab. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{16}NCl)_2PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln aus viel W.; F. 182°. — Au-Salz. Goldgelbe Kristalle aus W. — Aus Allyläthylanilin + Jodmethyl, sowie aus Allylmethylanilin + Jodäthyl begannen erst nach mehreren Tagen amorphe, durchsichtige Ndd. auszufallen, die sich beim Auswaschen mit Ä. und Anreiben mit Chlf. in ein glitzerndes Kristallpulver umwandelten, das mit dem bei 75—80° schm. Jodid identisch war. — Das analoge *Bromid*, $C_{12}H_{16}NBr$, wurde aus Allylmethylanilin und Allybromid bereitet; rhombische (sphenoidisch-hemiëdrische), mit dem Jodid isomorphe Kristalle mit $^1/_2 CHCl_3$ aus Chlf. + Bzl.; wird bei 70° chloroformfrei und zers. sich bei 140°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3791—96. 21/11. [Oktober] 1903. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

E. Wedekind, *Über die Darstellung von zweisäurigen quartären Ammoniumbasen; das Äthylendikairoliniumjodid.* (*XV. Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom.*) Nach Verss. von WEDEKIND u. OECHSLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1163; C. **1903**. I. 1186) führt die Addition von Äthylenjodid an Tetrahydroisochinolino-*N*-essigsäureäthylester zu einem anderen Prod. wie die Anlagerung von Jodessigsäureäthylester an Äthylenditetrahydrochinolid. Als die Verss. jetzt mit

dem leichter zugänglichen *Tetrahydrochinolin* und dessen N-Methylderivat, dem *Kairolin*, wiederholt werden sollten, zeigte es sich, dafs Äthylenjodid auf letztere Verb. im wesentlichen unter Gasentw. und B. von *Kairolinjodhydrat*, $C_{10}H_{14}NJ$ (Täfelchen und Prismen vom Zersetzungspunkt 168—170°), einwirkt. Nur bei Anwendung von frisch aus Ä. umkristallisiertem Jodid und bei vorsichtiger Kühlung entstanden gleichzeitig sehr geringe Mengen eines quartären Jodids (hellgelbe Nädelchen aus W., die bei 258° sinterten und bei 265—266° schm.). Dagegen gelang es leicht, das gesuchte Isomere durch Anlagerung von Jodmethyl an das *Äthylenditetrahydrochinolid* (siehe nebenstehende Formel) zu gewinnen. Zur Darst. letzterer Base wendet man am besten 4 Mol. Tetrahydrochinolin auf 1 Mol. Äthylenbromid an, erhitzt 6 Stdn. auf 100° und kocht das abgeschiedene Bromhydrat mit Ä. aus. Der verdunstende Ä. hinterläfst die Base $C_{20}H_{24}N_2$ in rautenförmigen Kristallen; Nadeln aus A.; F. 146—147°; ll. in w. A.; wl. in k. Ä., Lg. — [Das schon früher beschriebene *Äthylenditetrahydroisochinolid* (F. 95—96°) bereitet man dagegen besser aus nur 2 Mol. Base auf 1 Mol. Äthylenbromid.] — Das Dijodmethylat des Äthylenditetrahydrochinolids, d. h. das *Äthylendikairoliniumjodid*, $C_2H_4[(C_6H_4 : C_2H_6)N \cdot CH_3]_2J_2$, bildet sich beim 5-stünd. Erhitzen von 1 Mol. Base mit 3—4 Mol. Jodmethyl im Rohr auf 80—90°; stark lichtbrechende, swl. Nadeln aus W.; F. 206° unter Zers.; zers. sich beim Kochen mit NaOH, gibt mit *d*-kampfersulfosaurem Ag ein gut kristallisierendes *d-Kampfersulfonat*. Die Spaltung dieser Verb. durch fraktionierte Kristallisation ist in Angriff genommen; hierbei wird festzustellen sein, ob die zu Grunde liegende quartäre Base mit zwei gleichen asymm. N-Atomen aktivierbar ist, d. h. ob sie dem Traubensäure- oder dem Mesoweinsäuretypus entspricht. — Verss. zur Darst. anderer zweisäuriger, quartärer Ammoniumbasen aus Äthylenjodid + tertiärem Amin begegneten Schwierigkeiten, da z. B. mit *N-Äthyltetrahydroisochinolin* nur das Jodhydrat der Tertiärbase (Nädelchen aus A.; F. 168—170° unter Zers.) entstand, und die Anlagerung von 2 Mol. Jodäthyl an Äthylenditetrahydroisochinolid ein Produkt (Kristalle; F. 215°) von anomaler Zus. ergab. — Auch die Umsetzung von Äthylenjodid mit *Benzyläthylamin* führte nicht zu dem gesuchten quartären Salz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3796—3801. 21/11. [Oktober] 1903. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

H. Euler, *Über Diazoester*. Auf die Mitteilung von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3097; C. **1903**. II. 990) über die Verseifungsprodd. der Diazoester erwidert Vf., dafs es ihm in seiner früheren Arbeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2503; C. **1903**. II. 489) lediglich darauf ankam, experimentell die strittige Frage zu entscheiden, ob die bei der Verseifung von Diazoestern gewonnene alkal. Fl. nach Art der normalen Diazotate mit β-Naphtol kuppelt oder nicht. Diese Frage ist jetzt, was auch HANTZSCH im Gegensatz zu früher (LIEBIGs Ann. **325**. 245; C. **1903**. I. 631) zugibt, im bejahenden Sinne entschieden. Bezüglich der theoretischen Deutung dieser Tatsache dürfte, wie die nachstehend referierte Notiz EULERs zeigt, die von HANTZSCH geäufserte Ansicht ebenfalls nicht zutreffend sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3835—37. 21/11. [5/11.] 1903. Stockholms Högskola.) STELZNER.

H. Euler, *Anilinbasen und Nitritester in alkalischer Lösung*. Die von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 229) und dem Vf. (vergl. das voranstehende Ref.) gemachte Beobachtung, dafs die mit Alkali erhaltenen Verseifungsprodd. der Diazoester mit β-Naphtol kuppeln, hat HANTZSCH bekanntlich durch die Annahme zu erklären versucht, unter den innegehaltenen Bedingungen trete eine *Spaltung der Diazoester in Amin und Salpetrigsäureester* ein:

$$Ar \cdot N : N \cdot OCH_3 + H_2O = Ar \cdot NH_2 + NO \cdot OCH_3.$$

Diese Annahme trifft aber nicht zu; schüttelt man Lsgg. von Anilin oder p-Bromanilin in $^1/_1$-, bezw. $^1/_5$-n. NaOH 1 Stde. mit Isoamyl- oder Methylnitrit u. äthert aus, so kuppelt die hinterbleibende alkal. Fl. mit β-Naphtollsg. nicht. Die Beobachtungen von BAMBERGER und EULER können deshalb nicht darauf zurückgeführt werden, daſs bei der Verseifung (bezw. Zers.) von Diazoestern mit Alkali Anilin und Alkylnitrit entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3837—40. 21/11. [5/11.] 1903. Stockholms Högskola.) STELZNER.

R. M. Caven, *Phosphorsäureamidine.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 200—1. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 663.) HENLE.

Ed. Bourgeois und **Karl Petermann**, *Über den Einfluſs des Schwefels und schwefelhaltiger Gruppen auf die Substitutionsreihenfolge der Wasserstoffatome in cyklischen Kernen.* Vorläufige Mitteilung. *Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylsulfid.* Behandelt man *Phenylsulfid*, $(C_6H_5)_2S$, bei 15° mit der 3-fachen Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 (D. 1,83), so tritt schlieſslich (nach ca. 4 Tagen) Lsg. ein, und man erhält ein Gemisch zweier isomerer Phenylsulfiddisulfosäuren, $S(C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$; neutralisiert man dasselbe mit K_2CO_3 und unterwirft die so gebildeten K-Salze der Einw. von PCl_5, so resultieren zwei Phenylsulfiddisulfochloride, die sich als p,p'- und o,o'-Phenylsulfiddisulfochlorid erweisen. Bewirkt man die Auflösung des Phenylsulfids in der H_2SO_4 bei 100° (sie ist dann in 12 Stunden vollendet) u. verfährt im übrigen ebenso, so erhält man fast ausschlieſslich das p,p'-Disulfochlorid. — *p,p'-Phenylsulfiddisulfochlorid*, $S(^1C_6H_4^4 \cdot SO_2Cl)_2$, schm. bei 159° und wird durch $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. zu *p,p'-Sulfobenziddisulfochlorid*, $O_2S(^1C_6H_4^4 \cdot SO_2Cl)_2$, oxydiert; letzteres zerfällt beim Erhitzen mit 6 Mol. PCl_5 auf 210° im Rohr unter B. von PCl_3, $POCl_3$, Thionylchlorid und p-Dichlorbenzol:

$$O_2S(C_6H_4 \cdot SO_2Cl)_2 + PCl_5 = PCl_3 + C_6H_4(SO_2Cl)_2 + C_6H_4Cl \cdot SO_2Cl,$$
$$C_6H_4(SO_2Cl)_2 + C_6H_4Cl \cdot SO_2Cl + 3PCl_5 = 2C_6H_4Cl_2 + 3SOCl_2 + 3POCl_3.$$

o,o'-Phenylsulfiddisulfochlorid, $S(^1C_6H_4^2 \cdot SO_2Cl)_2$, schm. bei 94—95° und liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. *o,o'-Sulfobenziddisulfochlorid*, $O_2S(^1C_6H_4^2 \cdot SO_2Cl)_2$; letzteres hat F. 147—148° u. zerfällt bei Einw. von PCl_5 unter B. von o-Dichlorbenzol. — Aus dem Angeführten folgt, daſs bei Einw. von H_2SO_4 auf Phenylsulfid in erster Linie die zum S paraständigen, an zweiter Stelle die zu ihm orthoständigen H-Atome substituiert werden. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 948—56. 20/11. [10/10.*] 1903; Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 349—55. 10/11. 1903. Lüttich. Inst. f. allg. Chemie.) HENLE.

Ed. Bourgeois und **Karl Petermann**, *Über einige schwefelhaltige Derivate des Phenylsulfids.* Wie im vorstehenden gezeigt wurde, entsteht bei Einw. von H_2SO_4 auf Phenylsulfid sowohl o,o'-, wie p,p'-Phenylsulfiddisulfosäure; die Darst. der p,p'-Verb. geschieht zweckmäſsig in der Weise, daſs man das Phenylsulfid bei 105° in die 3-fache Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 (D. 1,83) einträgt und letztere 12 Stunden lang bei derselben Temperatur unter Schütteln einwirken läſst. *p,p'-Phenylsulfiddisulfosäure*, $HO_3S \cdot {}^4C_6H_4^1 \cdot S \cdot {}^1C_6H_4^4 \cdot SO_3H$, ist eine schwach gelblich gefärbte, kristallinische, sehr hygroskopische M. von butterartiger Konsistenz, welche, in Form ihres K-Salzes der Einw. von PCl_5 unterworfen, übergeht in *p,p'-Phenylsulfiddisulfochlorid*, $S(C_6H_4 \cdot SO_2Cl)_2$, weiſse, rhombische Prismen aus Bzl., F. 159°, wl. in Ä., leichter l. in Bzl.; letztgenannte Verb. ist gegen sd. W. sehr beständig, wird aber durch sd. CH_3OH und C_2H_5OH rasch gespalten unter B. von HCl und Phenylsulfiddisulfosäure. Behandelt man p,p'-Phenylsulfiddisulfochlorid bei 15° 3—4 Wochen hindurch mit der 3-fachen Gewichtsmenge wasserfreien CH_3OH, so erhält man in

geringer Menge *p,p'-Phenylsulfiddisulfosäuredimethyläther*, $S(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$, durchsichtige Prismen aus k. CH_3OH, die frisch bereitet bei 97°, nach längerem Aufbewahren aber bei 118° schm.; mit NH_4-Carbonat reagiert p,p'-Phenylsulfiddisulfochlorid unter B. von *p,p'-Phenylsulfiddisulfamid*, $S(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2)_2$, kristallinische Krusten u. Körner aus sd. A., F. 195°, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; mit Anilin entsteht analog *p,p'-Phenylsulfiddisulfanilid*, $S(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, prismatische Nadeln aus sd. A., F. 212,5°. — Durch Zn-Staub wird p,p'-Phenylsulfiddisulfochlorid reduziert zu *p,p'-Phenylsulfiddisulfinsäure*, $S(C_6H_4 \cdot SO_2H)_2$, Blättchen, F. 107° unter Gelbfärbung, fast unl. in k. W., leichter l. in sd. W. und Ä., l. in A.; unterwirft man diese Verb. von neuem der Einw. von Zn-Staub und HCl, so resultiert *p,p'-Phenylsulfiddithiol*, $S(C_6H_4 \cdot SH)_2$, weifse, an der Luft sich gelb färbende Blättchen aus A., F. 116,5°, $Kp_{11,5}$. 147,5—148,5°. — Na-Salz, weifses Pulver. — Pb-Salz, orangegelbe Substanz, die sich bei ca. 278° ohne zu schm. zers. — Methyläther, $S(C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3)_2$ (aus dem Na-Salz und CH_3J), blafsgelbe Blättchen aus A., F. 89°. — Durch $KMnO_4$ wird p,p'-Phenylsulfiddisulfochlorid oxydiert zu *p,p'-Sulfobensiddisulfochlorid*, $O_2S(C_6H_4 \cdot SO_2Cl)_2$, weifse Kristalle aus sd. Eg., F. ca. 217—220° unter Zers., unl. in h. W., Ä., Bzl., wl. in sd. Eg.

o,o'-Phenylsulfiddisulfochlorid (vgl. vorst. Ref.) kristallisiert aus Ä. in Prismen vom F. 95—96° u. ist sll. in Bzl., swl. in Ä. u. Eg.; *o,o'-Sulfobensiddisulfochlorid* kristallisiert aus Bzl. in durchsichtigen, C_6H_6 enthaltenden Prismen, die lufttrocken bei 80—90° schm., bald darauf wieder erstarren und dann F. 147—148° zeigen. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 957—70. 20/11. [10/10.*] 1903; Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 356—66. 10/11. 1903. Lüttich. Inst. f. allg. Chemie.) HENLE.

Andrea Archetti, *Chemische Wirkung des Lichtes auf eine wässrige Lösung von Pikrinsäure bei Gegenwart von Brom.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Vf., Chem.-*Ztg.* **26**. 555; C. **1902**. II. 258.) Eine wss. Lsg. von Pikrinsäure und Brom im Verhältnis von 1 : 5 ergab, etwa 3 Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt, eine völlig entfärbte *Lösung* unter Abscheidung eines gelben *Öles*. Dieses letztere gab mit Alkalien eine Rotfärbung, die auf Zusatz von SS. verschwand u. durch Alkalien wieder hervorgerufen wurde. Die farblose Lsg. von saurer Rk. ergab beim Eindampfen einen gelben Rückstand, der sich mit Alkalien nicht rötete und keine der Rkk. der Pikrinsäure zeigte. Es handelt sich hier also um die B. von zwei untereinander und von den Ausgangsprodd. verschiedenen Substanzen. Ihre Natur aufzuklären, gelang Vf. bisher nicht, zumal er seine Absicht, diese Rk. näher zu studieren, nicht ausführen konnte, wie er in einer 1 Jahr später datierten Nachschrift hervorhebt. (Boll. Chim. Farm. **42**. 673—75. Novbr. 1903. Pavia. [Juni 1902.] u. Nova Brianza. [7/11. 1903.].) ROTH-Breslau.

Rudolf Schenck u. **E. Eichwald**, *Über die flüssigen Kristalle.* In ROTARSKIS Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3158; C. **1903**. II. 946) sehen die Vff. durchaus keinen Beweis für die Nichtexistenz flüssiger Kristalle, und, wenn TAMMANN daraus geschlossen hat, dafs die flüssigen Kristalle nur Emulsionen zweier Fll. darstellen, die bei höherer Temperatur sich völlig miteinander mischen, so übersieht er, dafs bei dem Eintreten dieser Erscheinungen eine Diskontinuität fast aller physikalischen Eigenschaften zu beobachten ist, u. dafs die flüssigen Kristalle isomorphe Mischungen mit anderen sich so verhaltenden Stoffen bilden können. Den Vff. ist es gelungen, durch Behandeln des *p-Azoxyanisols* mit konz. HCl alles *p-Azoanisol* zu entfernen und damit auch die angebliche Ursache für die flüssigen Kristalle, u. doch ging das vollständig gereinigte Prod. bei 116° in diesen Zustand über u. klärte sich bei 135,2°. Einen Vers. TAMMANNS, bei welchem nach 40 Stdn. eine Trennung einer hohen Schicht etwas oberhalb der Erstarrungstemperatur ge-

haltenen p-Azoxyanisols in zwei Teile erfolgte, machten die Vff. ohne Erfolg mit ihrem Präparat nach. Sie erklären das abweichende Ergebnis TAMMANNs damit, dafs p-Azoxyanisol allmählich p-Azoanisol bildet. Ein Präparat, welches aus der Nitroverb. mit Natriummethylat erhalten war, enthielt ca. 1,5% p-Azoanisol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3873—77. 21/11. [10/11.] 1903. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

E. Carapelle, *Über den Phenylacetolalkohol.* PERATONER u. LEONARDI (Gaz. chim. ital. **30**. I. 565; C. **1900**. II. 385) erhielten bei der Verseifung des Acetats des Acetylcarbinols, $CH_3COCH_2OCOCH_3$, mit $Ba(OH)_2$ ein Kondensationsprodukt $C_6H_8O_2$. Verss., ein Homologes desselben aus dem Phenylacetol, $CH_2COCH(C_6H_5)OH$, zu gewinnen, verliefen ergebnislos, so dafs Vf. sich vorläufig mit der Beschreibung desselben begnügen mufs.

Acetat des Phenylacetylcarbinols, $CH_3COCH(C_6H_5)OCOCH_3$. B. Das aus Bariumacetat und -phenylacetat durch Trockendest. nach RADZIZEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 198) erhaltene *Benzylmethylketon* wurde nach KOLB (LIEBIGs Ann. **291**. 266) durch Bromierung in k. essigsaurer Lsg. in die entsprechende *Monobromverbindung* $CH_3COCH(C_6H_5)Br$, gelbliches, schweres, die Augen stark reizendes Öl, das bei der Oxydation ausschliefslich Benzoesäure liefert, übergeführt, und dieses Brombenzylmethylketon nach PERKIN (J. Chem. Soc. London **59**. 786) 2 Stunden mit 60 g trockenem Kaliumacetat u. 120 g absol. A. am Rückflufskühler erhitzt. Hellgelbes, nicht völlig bromfreies Öl von angenehmem Geruch und annähernd der Zus. $CH_3COCH(C_6H_5)OCOCH_3$, Kp_{40}. 165—170°. Dasselbe wurde, in sd. W. suspendiert, vorsichtig mit $BaCO_3$ zum *Phenylacetylcarbinol*, $CH_3COCH(C_6H_5)OH$, gelbliches, ebenfalls noch Spuren Brom enthaltendes Öl von angenehmem Geruch, Kp_{40}. 135°, unl. in W., l. in Ä., verseift. Reduziert FEHLINGsche Lsg. u. ammoniakal. $AgNO_3$, gibt mit Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon, das mit Phenylhydrazin sich weiter zu einem *Osazon* umzusetzen scheint, gelbe Kristalle, F. 152—153°. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 261—64. 10/11. [April.] 1903. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Angelo Angeli u. **Francesco Angelico**, *Über einige Reaktionen des Nitroxyls.* (Vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 164; C. **1901**. I. 889.) Der *Nitroxyl* genannte Rest NOH″ verbindet sich mit Aldehyden, Nitrosoprodukten, Aminen etc. mit der gröfsten Leichtigkeit meist bei gewöhnlicher Temperatur, nur bei den in W. wl. Körpern ist ein gelindes Erwärmen erforderlich. a) Nitroxyl und Aldehyde. Die letzteren liefern auch in minimalen Mengen Additionsprodd. RCOH + NOH, identisch mit Hydroxamsäuren, RC:NOH(OH). Benzaldehyd. Zur wss. Lsg. von 1 Mol. des Na-Salzes der Nitrohydroxylaminsäure fügt man 1 Mol. Benzaldehyd, erhitzt auf 50—60°, schüttelt bis zur völligen Lsg. des Aldehyds, erhitzt dann kurze Zeit direkt, event. nach Zusatz von etwas A., behandelt mit überschüssigem $BaCl_2$ und zers. das abfiltrierte, mit W. gewaschene Ba-Salz der *Benshydroxamsäure*, in wenig W. verteilt, unter Verwendung von Methylorange mit verd. HCl. Die mittels Ä. extrahierte freie Säure $C_7H_7O_3N$ wird durch sd. verd. H_2SO_4 in Benzoesäure u. Hydroxylamin gespalten. Analog liefert der *Anisaldehyd* und der *Piperonylaldehyd* die entsprechenden *Hydroxamsäuren*, aus Aceton Kristalle $C_3H_9O_3N$, bezw. $C_8H_7O_4N$. — Die *Acethydroxamsäure* bildet ein in W. l. Ba-, aber unl. Cu-Salz. — b) Nitroxyl und Nitrosoderivate. Dabei entstehen sogen. *Nitrosohydroxylamine* der Formel R·N(:NOH):O [ANGELI] oder R·N(NO)OH [BAMBERGER]. Man verfährt ganz analog wie bei den Aldehyden und erhält so z. B. das Ba-Salz des *Nitrosophenylhydroxylamins*, $(C_6H_5O_2N_2)_2Ba + H_2O$, aus sd. W. Kristalle, sowie das *Nitroso-p-tolylhydroxylamin*, $C_7H_8O_2N_2$. — c) Nitroxyl und sekundäre Amine. Ähnlich wie die Amine unter gewissen Bedingungen mit O Oxyde, $\geqslant N:O$, bilden, addiert sich auch das Nitroxyl zunächst an den N

unter B. der Gruppe $>N(:NOH)H$, W. tritt alsdann aus, und die zwei Reste vereinigen sich zu Tetrazonen der Formel $(:N:N—) \longrightarrow (>N:N—)_2$. So liefert eine wss. Lsg. des Na-Salzes der Nitrohydroxylaminsäure mit *Piperidinchlorhydrat* bei gelindem Erhitzen das bereits von KNORR beschriebene *Produkt* $C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot NC_5H_{10}$, und ganz analog reagiert anscheinend *Coniin*. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 239—44. 10/11. 1903. [März 1901.] Palermo.) ROTH-Breslau.

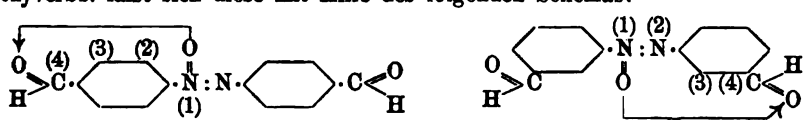
Angelo Angeli u. **Francesco Angelico**, *Neue Untersuchungen über die Nitrohydroxylaminsäure*. (Vgl. ANGELI, ANGELICO u. SCURTI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 555; C. **1902**. II. 691.) Die Ag-Salze der Hydroxamsäuren sind nur sehr wenig beständig, dieselben zers. sich leicht, wahrscheinlich unter Polymerisierung des Restes NOH. Dieser Rest verbindet sich wie mit Aldehyden, auch anscheinend mit Dialdehyden, z. B. mit *Glyoxal*, aber nicht mit *Glucose* oder *Laktose*; für diese Zuckerarten wäre danach der Aldehyd- die Anhydridform vorzuziehen. Aber auch andere Aldehyde wie *o-Nitrobenzaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *Helicin*, *Salze der Opiansäure*, sowie *Pyrrolaldehyd* reagieren nicht mit dem Nitroxylrest. — Die bisher beobachteten Spaltungen der Nitrohydroxylaminsäure veranschaulicht folgende Übersicht.

1. $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$
2. $H_2N_2O_3 = HNO_2 + NOH$
3. $H_2N_2O_3 = HNO_2 + NO + H$
4. $H_2N_2O_3 + H_2O = NH_2OH + HNO_3 + O$
5. $2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + (NOH)_2$
6. $2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + N_2O + H_2O$

(Gleichung 1. bezieht sich auf die freie Säure, 3. auf das Ag-Salz, 2., 5. und 6. auf das Na-Salz der S.)

Während die Nitrohydroxylaminsäuren u. die analogen wie z. B. die PILOTYsche Benzolsulfonhydroxamsäure leicht den Rest NOH abspalten, sind die beiden Reste NOH in der untersalpetrigen S. weit fester aneinander gebunden, so daſs z. B. diese S. mit Aldehyden nicht reagiert. — Die Gruppe NOH läſst sich schlieſslich noch als Aldehyd der salpetrigen S. und diese, sowie die schweflige S. und die Benzolsulfinsäure als Aldehyde der HNO_3, H_2SO_4 und der Benzolsulfosäure auffassen. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 245—52. 10/11. 1903. [April 1901.] Palermo.) ROTH-Breslau.

Alfred Human und **Hugo Weil**, *Zur Kenntnis des m-Azoxybenzaldehyds und seiner Analogen*. Vor kurzem wiesen die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3469; C. **1903**. II. 1269) nach, daſs *m-* und *p-Azoxybenzaldehyd* von konz. H_2SO_4 in die entsprechenden *Benzaldehydazobenzoesäuren* umgewandelt werden. Wenn nun auch Oxydationen von Seitenketten durch an Stickstoff gebundene O-Atome schon bekannt sind, so liegt doch hier die Besonderheit vor, daſs der Sauerstoff nicht nur wie sonst in die p- oder o-Stellung, sondern auch in die m-Stellung wandert. — Die Vermutung, daſs es sich beim m-Azoxybenzaldehyd um die extramolekulare Oxydation eines Moleküls durch ein anderes handelt, trifft nicht zu, denn als die Rk. bei Ggw. von Benzaldehyd vorgenommen wurde, entstand keine Benzoesäure. — Bei der B. von Benzaldehydazobenzoesäure handelt es sich mithin um eine intramolekulare Sauerstoffwanderung. Unter Zugrundelegung der unsymm. Formel der Azoxyverbb. läſst sich diese mit Hilfe des folgenden Schemas:



in beiden Fällen als eine Verschiebung des O-Atoms um eine Reihe von 4 Atomen deuten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3801—2. 21/11. [6/11.] 1903. Basel. Chem. Lab. von H. WEIL.) STELZNER.

M. Busch, *Zur Kenntnis der beiden Phenylhydrazinoessigsäuren.* Durch Reduktion von Glyoxylsäurephenylhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH$, hat ELBERS (LIEBIGS Ann. **227**. 354) die *symmetrische* Phenylhydrazinoessigsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, gewonnen, während die *asymmetrische Säure*, $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$, von HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1223) aus dem Nitrosophenylglycinester, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, erhalten worden ist. Bei der Umsetzung von Chloressigester mit Phenylhydrazin entstehen die Ester der *asymmetrischen* u. der *symmetrischen* S. nebeneinander, während Chloressigsäure in Form ihrer Alkalisalze ausschliefslich die *symmetrische* S. liefert. Die chlorierte S. verhält sich demnach ebenso wie ihr Amid u. Anilid, während nach RUPE gewisse kernsubstituierte Chloracetanilide wiederum zu *symmetrischen* Derivaten führen. — Der Vf. hat ferner einige Harnstoff- u. Thioharnstoffabkömmlinge des *asymmetrischen* Phenylhydrazinoessigsäureesters, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CO(S) \cdot NH \cdot R$, hinsichtlich ihrer Neigung zur Ringbildung geprüft; hierbei wurden teils Derivate des 3,5-Diketo-hexahydro-1,2,4-triazins, teils Substanzen von anderer Konstitution erhalten; in einigen Fällen, speziell beim Vorhandensein einer Phenylgruppe in Stellung 4, blieb der Ringschluſs ganz aus, was auf sterische oder chemische Hinderung zurückzuführen sein dürfte (vgl. RUPE und METZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1092; C. **1903**. I. 1139).

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **S. Schneider** und **A. Walter**.) Bringt man Phenylhydrazin und Chloressigester nach den Angaben von REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1519; **28**. 1230) in Rk., so ist das Prod. nicht einheitlich, läfst sich aber mittels Oxalsäure trennen. 24 g Ester und 42 g Hydrazin wurden in 100 ccm A. 1 Stde. gekocht, das Filtrat vom auskristallisierten Phenylhydrazinchlorhydrat wurde stark eingeengt, mit dem gleichen Volumen NaOH kurze Zeit erwärmt, der Rest des Phenylhydrazins ausgeäthert u. die alkal. Fl. mit Essigsäure angesäuert. Wird das Prod. dann mit wss. Oxalsäure (25 g in 200 ccm W.) bei ca. 40° digeriert, so geht die *asymmetrische Phenylhydrazinoessigsäure* in Lsg., aus der sie durch Na-Acetat wieder gefällt werden kann. Der Rückstand, die *symmetrische Phenylhydrazinoessigsäure*, wird mit wenig W. gewaschen u. aus 70%ig. A. umgel., wobei jedoch die Ausbeute auf etwa 4 g sinkt. Die *symmetrische* S. kristallisiert in glänzenden Blättchen, die sich bei 170° bräunen und bei 172—173° unter Zers. schm.; zwl. in A., W., fast unl. in Ä., Bzl.; in völlig reiner Form gut haltbar; wird von ammoniakal. Kupferlsg. glatt zum *Glyoxylsäurephenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH$ (gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 137°) oxydiert, während das asymmetrische Isomere hierbei unter N-Entw. völlig zerstört wird. — Chlorhydrat, $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, Blättchen aus alkoh. HCl; schm. unter voraufgehender Braunfärbung gegen 165° unter Zers.; wird von W. sofort zerlegt; bei weiterer Einw. von alkoh. HCl bildet sich das ölige salzsaure Salz des *Äthylesters*. Letzterer ist ebenfalls ölig, liefert aber mit äther. Oxalsäure das gut kristallisierende Salz $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot C_2H_2O_4$; Büschel silberglänzender Blättchen; F. 156°; ll. in A.; kl. in k. W. — Zur Gewinnung der *asymmetrischen Phenylhydrazinoessigsäure* erwärmt man 40 g Chloressigsäure, 44 g Phenylhydrazin u. 60 g Pottasche in ca. 150 ccm W. bis zur Beendigung der CO_2-Entw. und fällt mit Essigsäure. Blättchen aus 60%ig. A.; F. 168°; weniger l. in A. als die *symmetrische* S.; völlig reine Prodd. sind gut haltbar, andere zers. sich bald unter Braunfärbung u. Abscheidung von Phenylhydrazin. — Chlorhydrat, $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, Nadeln aus A.-Ä oder konz. HCl, die gegen 170° unter Aufschäumen schm.; sll. in A., W. — *Benzalphenylhydrazinoessigsäure*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOH) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, Kristallkörner aus A.; F. 165—166°; ll. in w. A., weniger in Ä.; swl. in Bzl.; wird von h. verd. H_2SO_4 gespalten. — Weit charakteristischer ist die *m-Nitrobenzalphenylhydrazinoessigsäure*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOH) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; tief citronengelbe Nadeln aus A.; F. 196—197°; ll. in w. A.,

schwerer in Ä.; zwl. in Bzl. — Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Suspension der *asymmetrischen* Phenylhydrazinoessigsäure fällt das Chlorhydrat des *Äthylesters* in Nadeln aus, die in w. W. ll. sind. — Oxalat, $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot C_2H_2O_4$, Nadeln aus wenig A.; F. 126°; ll. in k. W. — *m-Nitrobensalderivat* des Esters, $C_{17}H_{17}O_4N_3$, citronengelbe Nadeln aus A.; F. 86°. — Durch gelindes Erwärmen einer konz. wss. Lsg. des Esters mit k. Cyanat entsteht der *1-Phenylsemicarbazid-1-essigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; Büschel derber, flacher Kristalle aus ganz verd. A.; Spieße aus Bzl. + Gasolin; F. 123°; ll. in A.; wl. in Ä. — Aus der Lsg. in 60—70° w. NaOH fällt Essigsäure geringe Mengen von *1-Phenyl-3,5-diketohexahydro-1,2,4-triazin* (I), während HCl aus dem Filtrat die *1-Phenylsemicarbazid-1-essigsäure*, $C_9H_{11}O_3N_3$, als Kristallm. abscheidet. Spieße aus W.; F. 190 bis 191°; ll. in A. — In reichlicherer Menge gewinnt man das Triazin durch Einw. von

I. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N—NH—CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad H_2C—CO—NH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N—NH—CS \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad H_2C—CO—N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N—NH—C : N \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad H_2C—CO—S \end{matrix}$

k. alkoh. Kali auf den Ester, bis Lsg. erfolgt ist, und Fällen mit Essigsäure; irisierende Blättchen aus W.; derbe Kriställchen aus verdunstendem A.; F. 225°; wl. in Ä., Bzl.; ll. in A.; schwache S.; aus der zuvor aufgekochten alkal. Lsg. fällt HCl Phenylsemicarbazidessigsäure. — Mit Äthylcyanat läßt sich analog der *1-Phenyl-4-äthylsemicarbazid-1-essigester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, erhalten; wasserhelle, flache Prismen aus Bzl.-Lg.; F. 97—98°; ll. in A.; swl. in Ä. — Von k. alkoh. NaOH wird der Ester nicht zu einem Triazinderivat kondensiert, sondern lediglich zur *1-Phenyl-4-äthylsemicarbazid-1-essigsäure*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$, verseift. Zu Büscheln verwachsene Spieße oder farnblattähnliche, aus glänzenden Kristallen zusammengesetzte Gebilde aus verd. A.; F. 195°; zl. in A., wl. in Chlf., kl. in Ä., Bzl. — Durch mäßiges Erwärmen mit ziemlich konz. alkoh. Kali läßt sich dagegen die Ringschließung erzwingen, u. Essigsäure fällt dann *1-Phenyl-4-äthyl-3,5-diketohexahydro-1,2,4-triazin*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C_2H_3O_2N_3$, aus. Flache Stäbchen aus verd. A.; F. 135—136°; ll. in A., schwerer in Ä., Bzl.; kl. in NH_3, ll. in verd. NaOH; h. Ätzalkalien spalten zur Phenyläthylsemicarbazidessigsäure auf. — *1,4-Diphenylsemicarbazid-1-essigester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus *asymmetrischem* Phenylhydrazinessigester und Phenylcyanat; Nädelchen; F. 160°; ll. in A., Bzl.; sll. in Eg., Chlf., wl. in Ä. — Durch Kochen dieses Esters mit verd. NaOH + etwas A. u. Ansäuern mit verd. H_2SO_4 wurde die zugehörige *Säure*, $C_{15}H_{15}O_3N_3$, gewonnen. Nadeln oder etwas leichter l. Blättchen aus A.; F. 203—204° unter Zers. Da aus absolutem A. vorwiegend Nadeln, aus verd. A. dagegen Blättchen zur Abscheidung kommen und beide Modifikationen denselben Ester zurückliefern, handelt es sich hierbei lediglich um Polymorphie; beide Formen sind in Ä., Bzl., Chlf. fast unl. — Ein Triazinderivat war aus dem Ester nicht zu erzielen. — Der aus *asymmetrischem* Phenylhydrazinoessigester und Phenylsenföl bereits von HARRIES dargestellte Ester wird von w. verd. NaOH zur *1,4-Diphenylthiosemicarbazid-1-essigsäure*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, verseift; Nadeln aus verd. A.; F. 195° unter Zers.; ll. in A., Eg.; wl. in Ä., Bzl. — Werden 2 g des Esters mit 50 ccm 5%ig. alkoh. Kali k. digeriert, so scheidet die entstehende Lsg. beim Eintropfen in k. verd. H_2SO_4 ein gelbes Prod. ab, welches einem Gemenge der soeben beschriebenen S. mit einer um 1 Mol. H_2O ärmeren Verb. besteht, die in k. $NaHCO_3$-Lsg. unl. ist. Die *Verbindung* $C_{15}H_{13}ON_3S$ kristallisiert aus A. in gelben Nädelchen oder kleinen, zu federartigen Gebilden zusammengelagerten Prismen; F. 201° unter Zers.; wl., außer in h. Eg.; kl. in verd. NH_3, in verd. NaOH unter Rückbildung von Diphenylthiosemicarbazidessigsäure l. Die Verb. $C_{15}H_{13}ON_3S$ dürfte nicht das 1,4-Diphenyl-3-thio-5-ketohexahydro-1,2,4-triazin (II.), sondern der isomere Ringkörper III

sein, da sie von HgO in A. nicht entschwefelt wird; bei ihrer B. müßte dann der Diphenylthiosemicarbazidessigester in der tautomeren Thiolform $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot NH \cdot C(SH) : N \cdot C_6H_5$ reagiert haben.

Leitet man in eine äther. Lsg. des *asymmetrischen* Phenylhydrazinoessigesters Phosgen ein, so fällt das Chlorhydrat des Esters aus, während das Filtrat ein teilweise kristallinisch erstarrendes Öl hinterläßt. In dem Öle dürfte das *Chlorid* $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot Cl$ anzunehmen sein, da neuerdings von ACREE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3154; C. **1903**. II. 1057) mehrere analoge Körper von derselben Konstitution beschrieben worden sind. Auch die von BUSCH und FREY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1367; C. **1903**. I. 1340) aus *α-Acetylphenylhydrazin* u. $COCl_2$ gewonnene Substanz dürfte kein Isocyanatchlorhydrat, sondern das Carbazinsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot Cl$, darstellen. — Mit Anilin reagiert das neue Chlorid unter B. von 1,4-Diphenylsemicarbazid-1-essigsäureester. — Der kristallinisch erstarrte Anteil des Rk.-Prod. bestand aus *Diphenylcarbaziddiessigester*, $[C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot NH]_2CO$; stark lichtbrechende Prismen aus Bzl.-Lg., die bis 114—115° erweichen und sich bei etwas höherer Temperatur zers.; sll. in Chlf.; ll. in A., Bzl. — Wird von sd. wss. NaOH zur entsprechenden *Säure* $C_{17}H_{16}O_5N_4$ verseift; wasserhelle, lichtbrechende Oktaeder aus A.; F. 235° unter Zers.; wl. in A., Lg., sonst kl. — Mit k. alkoh. Kali liefert der Ester neben dieser S. eine *Verbindung* $C_{17}H_{16}O_4N_4$, welche höchstwahrscheinlich das Triazinderivat IV. ist. Läßt man die alkoh.-alkal. Fl. langsam in k. verd. H_2SO_4 einfließen und zieht den getrockneten, voluminösen Nd. mit k. A. aus, so bleibt die Carbaziddiessigsäure zurück. Aus dem alkoh. Filtrat fällt Gasolin die Verb. IV. in Nadeln, die bei 176° schm. u. beim Erwärmen mit Alkalien in Carbaziddiessigsäure übergehen. Auch schon von h. A. wird die leicht veränderliche, nur in sehr geringer Menge erhaltene Substanz partiell zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3877—90. 21/11. [5/11.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

IV. $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOH) \cdot N{-}CO$ / $OC\langle \quad \rangle CH_2$ / $NH{-}N \cdot C_6H_5$

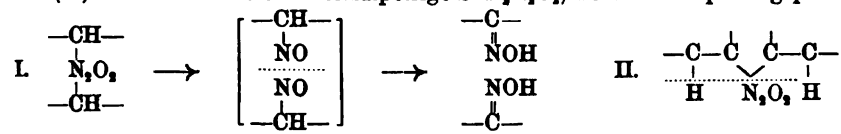
W. Sloan Mills, *Darstellung von Oximidoverbindungen.* (Vgl. Chem. News **88**. 227; C. **1903**. II. 1432.) *m-Nitrobenzalisonitrosoaceton*, $C_6H_4NO_2 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH{=}NOH$, durch Kondensation molekularer Mengen von Isonitrosoaceton und m-Nitrobenzaldehyd mittels NaOH, aus absol. A. gelbliche Kristalle, F. 164°, ll. in Aceton, Ä., Eg., l. in verd. NaOH. Das *Hydrazon*, gelbe Kristalle, hat F. 99—100°. Mit einem Überschuß von Phenylhydrazin auf dem Wasserbade behandelt, entsteht *m-Nitrobenzalmethylglyoxaldihydrazon*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH{=}CH \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot (N \cdot NH \cdot C_6H_5)$, dunkelroter Nd. F. 206—207°.

m-Nitrobenzalisonitrosoacetoxim, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH{=}CH \cdot C{=}NOH \cdot CH{=}NOH$. B. durch Behandlung von Isonitrosoaceton mit freiem Hydroxylamin, F. 220°, l. in Eg., unl. in absol. A. *m-Nitrobenzalisonitrosoacetonsemicarbazon*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH{=}CH \cdot C(=N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH{=}NOH$. B. durch Einw. von Semicarbazid auf m-Nitrobenzalisonitrosoaceton, F. 196—197°. *Cuminalisonitrosoaceton*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH{=}NOH$, durch Kondensation von Cuminol u. Isonitrosoaceton, aus Bzn. schwefelgelbe rechtwinklige Platten, F. 162—163°, ll. in Ä., Aceton, l. in Bzn., unl. in PAe. Das *Semicarbazon* desselben, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH{=}NOH$. hat aus verd. A., F. 176°, ll. in Aceton, l. in Äthylacetat, Ä. *Cuminalisonitrosoacetoxim*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot C{=}NOH \cdot CH{=}NOH$, aus Cuminalisonitrosoaceton und freiem Hydroxylamin, F. 192°, aus methylalkoh. Lsg. durch etwas W. ausfällbar, ll. in Ä., Aceton, Äthylacetat, l. in A., Bzn., swl. in Chlf. (Chem. News **88**. 237. 13/11. 1903. Galway. Queens College.) WOY.

J. J. Sudborough u. **K. J. Thompson**, *β-Bromzimtsäuren.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 204. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1369.) HENLE.

Heinrich Wieland, *Zur Kenntnis der Pseudonitrosite.* Körper vom Typus $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2R$ sind, wie Vf. bereits mitteilte (LIEBIGs Ann. **328**. 154; C. **1903**. II. 996) im Stande, sich mit N_2O_3 zu sogenannten Pseudonitrositen zu verbinden, während das System $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COR$ diese Eigenschaft nicht mehr, oder wie das Benzalaceton, nur in äufserst geringem Mafse besitzt. Die dem einfachsten Repräsentanten der Pseudonitrositreihe, dem Additionsprod. von N_2O_3 an Styrol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2558; C. **1903**. II. 494) zuerteilte Konstitutionsformel kommt, wie sich beim Studium der Abkömmlinge des Phenylisocrotonsäureesters, des Benzalacetons und schliefslich des Anethols ergab, ganz allgemein den Pseudonitrositen zu, die bis jetzt bekannten, sogenannten α-Nitrosite der gemischtaromatischen Reihe sind wohl ausnahmlos nitrierte Bisnitrosokörper.

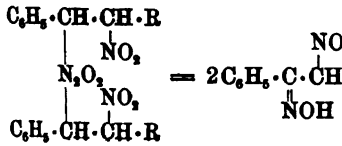
Bei den Reaktionen der Pseudonitrosite handelt es sich allgemein um Rkk. der sekundären Bisnitrosogruppe $: CH \cdot N_2O_2 \cdot CH :$; je nach der Art des Eingriffes wird der Bisnitrosokomplex in zwei einfache Gruppen (I.) zerlegt, wobei der gesamte Stickstoff dem organischen Reste erhalten bleibt, oder er tritt mit je einem benachbarten H-Atom, das für diese Rk. typisch zu sein scheint, in anorganischer Form (II.) aus. Dabei treten untersalpetrige S. $H_2N_2O_2$, bezw. ihre Spaltungsprodd.,



Stickoxydul u. W., auf; die Bisnitrosogruppe reagiert also vollkommen wie Halogen. Die organischen Endprodd. sind in diesem Falle der ungesättigte Nitrokörper $—CH : C(NO_2)—$, bezw. monomolekulare Prodd. der Addition, in denen der Bisnitrosorest durch das Radikal einer organischen Base, durch Hydroxyl, Alkoxyl oder einen Säurerest ersetzt sein kann: $—CH(R) \cdot CH(NO_2)—$. Umsetzungen, bei denen das Skelett des Bisnitrosokörpers erhalten bleibt, konnte Vf. nicht bewirken; Reduktionsverss. wurden von ihm nicht unternommen.

Die Pseudonitrosite entstehen sowohl durch Einleiten nitroser Gase in die äth. Lsg. des Äthylenkörpers, wie auch durch Zugabe von $NaNO_2$-Lsg. zu einer Eisessiglsg. der ungesättigten Verb. Sie sind farblose, gut kristallisierte Körper, die fast in keinem Lösungsmittel ohne Zers. l. sind; nur Chlf. löst die meisten in der Kälte ohne Veränderung. In der Wärme werden sie von Eg., Bzl., Toluol etc. unter Abspaltung nitroser Gase gel.; aus Essigester lassen sie sich zu einem geringen Teile der gel. Substanz unverändert kristallisieren. Beim Aufbewahren färben sie sich nach kurzer Zeit gelb, dabei treten ebenfalls nitrose Gase sowie HCN auf; bei 30—40° zersetzen sie sich schon nach einigen Tagen.

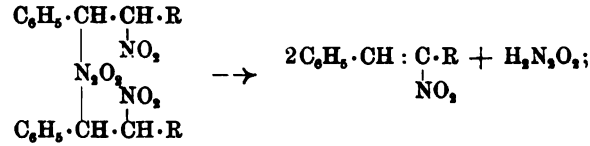
Die Pseudonitrosite lösen sich in Essigester, zum Teil auch in Eg., mit intensiv grüner Farbe, wobei wohl sekundäre Nitrosokörper der Form $—CH(NO) \cdot CH(NO_2)—$ gebildet werden, die sich jedoch ihrer Zersetzlichkeit halber nicht fassen lassen; für wahrscheinlicher hält es Vf., dafs die sehr unbeständigen Nitrosokörper intramolekularer Oxydation anheimfallen. Wie andere sekundäre Bisnitrosokörper werden die Pseudonitrosite beim Kochen mit A. glatt in die Oxime von Nitroketonen übergeführt:



Diese monomolekularen, isomeren Spaltungsprodd. der Pseudonitrosite, die Vf. *Nitroxime* nennt, tragen nach den bisherigen Erfahrungen die Isonitrosogruppe stets in α-, die Nitrogruppe stets in β-Stellung zum Benzolkern. Aufser durch Kochen mit A. entstehen sie, weniger glatt, durch

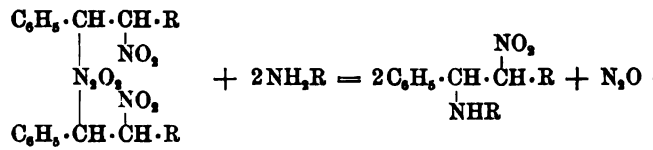
Kochen mit W., Acetanhydrid und SS. Es sind relativ beständige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Verbb., die sich in den meisten Lösungsmitteln, auch in h. W., leicht, und in Alkalien farblos lösen; beim Kochen mit verd. SS. spalten sie leicht NH_2OH ab, die dabei entstehenden Nitroketone konnten jedoch zum Teil nur in ihren Spaltungsprodd. erhalten werden.

Wie bereits erwähnt, vermag auch Acetanhydrid Pseudonitrositkörper in 2 Mol. des isomeren Oxims zu zerlegen. Anders wirkt es hingegen bei Zugabe einiger Tropfen konz. H_2SO_4; nach kurzem Erwärmen beginnt unter Gasentw. (N_2O) eine heftige Rk., unter deren Prodd. sich eine Verb. isolieren läßt, in der die Bisnitrosogruppe durch Acetoxyl ersetzt ist. Eine ähnliche, nach beiden Seiten gerichtete Art der Zers. der Pseudonitrosite kommt auch der konz. H_2SO_4 zu; durch sie wird aus den Pseudonitrositen untersalpetrige S. abgespalten, die größtenteils in N_2O und H_2O zerfällt; dabei entsteht eine ungesättigte Nitroverb.:

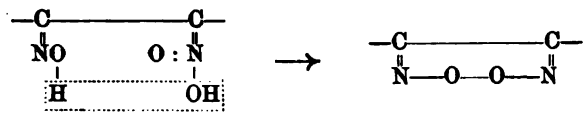


nebenher wird auch wohl die Bisnitrosogruppe aufgespalten u. das so entstehende Nitroxim zum Teil zerlegt, worauf das V. von NH_2OH in der Reaktionsflüssigkeit hindeutet.

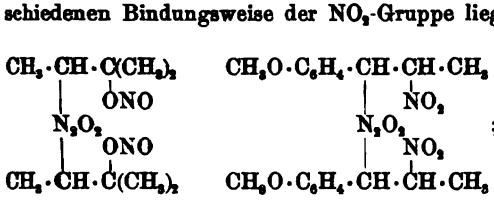
Auch durch Alkalien wird der Bisnitrosokomplex in Form von untersalpetriger S. oder bei höherer Temperatur von N_2O und H_2O eliminiert; die übrigen Pseudonitrosite verhalten sich völlig analog dem Styrolpseudonitrosit. Die Einw. organischer Basen auf die Pseudonitrosite führt zu wohlcharakterisierten Derivaten, in denen die Bisnitrosogruppe als N_2O abgespalten und durch einen basischen Rest ersetzt ist:



Die angegebenen Umsetzungen bestätigen durchaus die angenommene Formulierung der Pseudonitrosite als Nitrobisnitrosoverbb.; nur der Übergang in die entsprechenden Glyoximperoxyde scheint schwer damit in Einklang zu bringen zu sein. Nun hat Vf. aber beobachtet, wie vor ihm schon TOENNIES, daß das Nitroxim des Anethols, dem die Formel $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NOH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$ zukommt, aus seiner Lsg. in Alkalien durch SS. nicht unverändert gefällt wird, sondern daß statt seiner sofort das alkaliunl. Anhydrid, das mit dem Peroxyd identisch ist, entsteht. Daraus ergibt sich, daß die Frage nach der B. der Glyoximperoxyde von der Erörterung der Konstitutionsverhältnisse der primären (Pseudo-)Nitrosite losgelöst werden kann. Nachdem sich die B. eines Peroxyds aus einem Nitroxim hat experimentell beweisen lassen, nimmt Vf. an, daß bei der Zerlegung des Pseudonitrosits das Nitroxim im Augenblicke seiner Entstehung unter der umlagernden Wirkung des Lösungsmittels in die der H_2O-Abspaltung günstige Konfiguration (Oximgruppe in der Synform, und die Nitrogruppe $:CH \cdot NO_2$ als $:C:NOOH$) übergehen kann; damit stellt sich die Peroxydbildung als innere Anhydridbildung nach folgendem Schema dar:



Der prinzipielle Unterschied zwischen Nitrositen und Pseudonitrositen ergibt sich aus folgendem. Stellt man Amylennitrosit und Anetholpseudonitrosit einander gegenüber, so ersieht man, daſs die Konstitutionsverschiedenheit nur in der verschiedenen Bindungsweise der NO_2-Gruppe liegt:

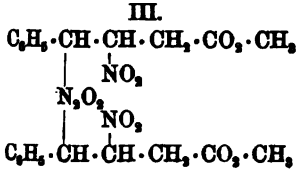


im ersten Falle handelt es sich um ein Nitrit, im zweiten um eine wahre Nitrogruppe. Ein quantitativer Unterschied läſst sich nach den bisherigen Erfahrungen in dem relativen Grade der Haftenergie der Bisnitrosogruppe feststellen, die bei den Nitrositen erheblich geringer zu sein scheint. Daraus geht eine ganz verschiedene Reaktionsweise beider Verbb. hervor. Bei den Nitrositen bildet die leicht veränderliche Nitritgruppe den Angriffspunkt, man erhält Derivate von Oximen; bei den Pseudonitrositen dagegen der Bisnitrosorest, man erhält Derivate von Nitrokörpern. Bei den Nitrositen wird also ein Teil des Stickstoffs stets als salpetrige Säure abgespalten, bei den Pseudonitrositen dagegen stets als untersalpetrige S., bezw. N_2O; die NO_2-Gruppe bleibt in jedem Falle am Kohlenstoff erhalten.

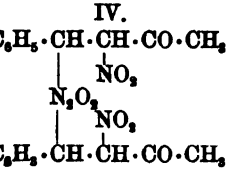
Experimenteller Teil. I. Die Derivate des Phenylisocrotonesters. *Phenylisocrotonsäuremethylesterpseudonitrosit* (III.). B. beim Einleiten nitroser Gase in eine gekühlte äther. Lsg. des Esters; schneeweiſses Kristallpulver, F. 118° (stürmische Zers.). Liefert beim Eintragen in sd. absol. A. sowie beim Erwärmen mit Acetanhydrid im Wasserbade das *Oxim des Benzoylnitropropionsäuremethylesters* (*Phenylisocrotonsäuremethylesternitroxim*), $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, farblose, sternförmig gruppierte Nadeln (aus h. Bzl.), F. 128° (Zers.); beim Kochen mit Mineralsäuren wird daraus leicht NH_2OH abgespalten, als zweites Spaltungsprod. konnte jedoch nur Benzoesäure gefaſst werden. Erwärmt man dagegen das Pseudonitrosit mit Acetanhydrid bei Ggw. von wenig konz. H_2SO_4, so entsteht das *Acetat des γ-Phenyl-γ-oxy-β-nitrobuttersäuremethylesters*, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(NO_2)CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, farblose, prismatische Kristalle (aus Methylalkohol), F. 89°. Beim Erhitzen mit alkoh. Anilinlsg. erhält man den *γ-Phenyl-γ-anilino-β-nitrobuttersäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, fast farblose Kristalle (aus Bzl.), F. 122°. Setzt man das Pseudonitrosit mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. um, so tritt nur schwache Gasentw. auf, wobei sich N_2O nicht nachweisen läſst; als einziges Reaktionsprod. lieſs sich das Phenylhydrazon des Benzaldehyds isolieren.

Als Nebenprod. bei der Darst. des Phenylisocrotonesterpseudonitrosits bildet sich ein zähes, gelbes, sehr leicht zers. Öl, wahrscheinlich das Dinitrür $C_6H_5 \cdot NH(ONO) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ und den Phenylnitroisocrotonester $C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, enthaltend; bei mehrwöchigem Stehen scheiden sich daraus

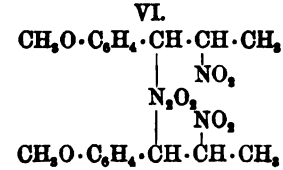
III.



IV.

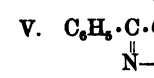


VI.



farblose Tafeln (Prismen aus h. W.), F. 128°, eines *vierfach sauren Ammoniumoxalats* der Zus. $C_4H_4O_8NH_3 + 2H_2O$ ab, das noch nicht bekannt zu sein scheint.

II. Die Derivate des Benzalacetons. *Benzalacetonpseudonitrosit* (IV.). Die B. dieser Verb. durch Überleiten nitroser Gase über eine äth. Lsg. von Benzalaceton ist von unkontrollierbaren Zufällen, die wahrscheinlich mit der Zus. der nitrosen Gase zusammenhängen, abhängig; feine, farblose Nadeln, bei 100° sinternd, F. 109—110° (heftige Zers.). Als direktes Reaktionsprod. der Einw. nitroser Gase auf Benzalaceton entsteht in den meisten Fällen das *Oxim des Benzoylnitroacetons* (*Benzalacetonnitroxim*), $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, haarfeine Nadeln (aus h. Bzl.), bei 70° erweichend und bei 84° zu einer trüben Fl. schmelzend, die erst um 100° klar wird; durch alkoh. KOH wird das Oxim in *Nitroacetophenonoxim*, F. 96 bis 97°, und Essigsäure gespalten. Beim Kochen mit Säuren geht Benzalacetonnitroxim nach einiger Zeit, ohne daſs eine Spur von NH_2OH abgespalten wird, in ein inneres Anhydrid, das *Phenylmethylnitroisoxazol* (V.), farblose Kristalle (stumpfe, vierseitige Hemipyramiden, aus Methylalkohol), F. 48°, über; dies Nitroisoxazol wird auch in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man die Muttersubstanz mit Acetanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat eine Stde. lang auf 120° erhitzt. Die Verb. ist mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig, löst sich in Alkalien unter Öffnung des Ringes und wird durch SS. wieder unverändert gefällt.

V. 

II. Die Derivate des Anethols. *Anetholpseudonitrosit* (VI.). B. aus Anethol in Eisessiglsg. und $NaNO_2$-Lsg. unter Kühlung oder beim Sättigen einer konz., äther. Lsg. von Anethol mit nitrosen Gasen unter starker Kühlung; Nädelchen, Zersetzungspunkt um 120°. Beim Kochen mit W. geht das Pseudonitrosit allmählich in Lsg., u. beim Erkalten kristallisiert das Glyoximperoxyd aus. Kochen mit absol. A. wandelt das Pseudonitrosit in das *Oxim des Anisylnitroäthylketons* (*Anetholnitroxim*), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NOH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$, um, farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln (aus Bzl. + Gasolin), F. 87°; die farblose Lsg. des Oxims in wss. Alkali bleibt beim Ansäuern in der Kälte anfangs klar, alsbald aber trübt sie sich und enthält nun das Glyoximperoxyd. Beim Kochen mit SS. liefert das Nitroxim Hydroxylamin und daneben wahrscheinlich Anissäure. Trägt man Anetholpseudonitrosit in h. wss. oder alkoh. Laugen ein, so wird es in N_2O, Anisaldehyd und Nitroäthan zerlegt; beim Erwärmen mit alkoh. NH_3 entsteht jedoch *β-Nitroanethol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH_3$, gelbe Nadeln (aus Methylalkohol), F. 48°, das noch einfacher u. ohne jedes Nebenprod. beim Eintragen in 10%ige alkoh. KOH unter gelinder Kühlung erhalten wird.

Das Hauptprod. der Rk. zwischen Anethol in Eg. und $NaNO_2$ ist, besonders wenn nicht gekühlt wird, das *Anisylmethylglyoximperoxyd*, F. 97°; als Nebenprod. bildet sich dabei das *amphi-Dioxim des Anisylmethyl-1,2-diketons* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3020; C. **1903**. II. 1002). (Liebigs Ann. **329**. 225—68. 31/10. 1903. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

M. Barrowcliff und **F. S. Kipping**, *Versuche zur Darstellung isomerer quaternärer Salze.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 202—3. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1062.) Henle.

Jeancard und **C. Satie**, *Vergleichende Untersuchungen über die Petitsgrainsöle.* Vff. haben in der gleichen Weise wie beim Neroliöl (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 992; C. **1903**. II. 1125) den Einfluſs der atmosphärischen Verhältnisse auf die B. und die Konstanten der durch Dest. der Zweige des Orangenbaumes gewonnenen Petitsgrainsöle studiert. Die Unterss. betreffen hauptsächlich die Junimonate 1901, 1902 und 1903. Die wichtigeren Konstanten der in den letzten fünf Jahren ge-

wonnenen Petitsgrainsöle sind in folgender Tabelle zusammengestellt (Durchschnittswerte):

	1899	1900	1901	1902	1903
D^{15}.	0,8906	0,8884	0,8911	0,8916	0,8880
$[\alpha]_D$	—4,6°	—4,58°	—4,55°	—3,44°	—1,28°
Viskosität bei 20° . .	—	54	56	53	52
Löslichkeit in 70%ig. A.	3	3	3	2,9	3,8
Verseifungszahl . . .	159,6	156,8	154,7	158,9	141,0

Die Junimonate der letzten drei Jahre zeigten eine Abnahme der Temperatur von 1901 auf 1903. Diesem Sinken der Temperatur entspricht eine Abnahme des Drehungsvermögens und der Viskosität. Drehungsvermögen, Löslichkeit und Verseifungszahl des 1903er Öles zeigen gegenüber den Werten der vier vorausgehenden Jahre starke Abweichungen.

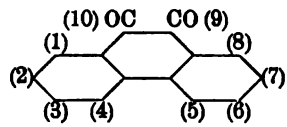
Um diese Unterss. zu vervollständigen, haben Vff. im Januar 1903 1300 kg junger Triebe destilliert, wobei sie 1,4‰ eines Öles mit folgenden Konstanten erhielten: D^{15}. 0,8946, $[\alpha]_D^{15}$ = —7,20°, Viskosität bei 15° = 67, spez. Viskosität bei 15° = 74, Löslichkeit in 70%ig. A.: in 5 und 20 Vol. unter Abscheidung von Paraffinen, Säurezahl = 1,4, Verseifungszahl = 194,6, Verseifungszahl nach der Acetylierung = 196,0. Vergleicht man dieze Konstanten mit denjenigen der Öle vom Juni 1902 und 1903, so gelangt man zu folgenden Schlüssen: Vom Juni bis Januar nehmen D., Viskosität, Verseifungszahl und Drehungsvermögen (nach links) zu, Löslichkeit u. Gehalt an freien AA. dagegen ab. Der Zunahme der Viskosität entspricht eine solche des Paraffingehalts. Vom Januar bis Juni treten diese Veränderungen in den Konstanten im umgekehrten Sinne ein; die Konstanten des Petitsgrainsöls nähern sich dann denen des Neroliöls. Der Gehalt an freien AA. nimmt bei beiden Ölen während der Vegetation zu und unter dem Einfluſs der sinkenden Temperatur ab. Das Fallen der Temperatur bewirkt eine Zunahme der Esterifizierung und eine Abnahme der B. von freien AA. Das Steigen der Temperatur vermehrt die Ölproduktion, doch wird in gewissen Fällen die Zunahme in der Ölmenge und im Gehalt des Öles an freien AA. durch ein Anwachsen des Wassergehaltes der Pflanzen im Gleichgewicht gehalten. In den Blüten scheint die B. der Ester von derjenigen der AA. chemisch unabhängig zu sein; in den Zweigen ist der Gehalt an Gesamtalkohol im Januar u. Juni ziemlich der gleiche. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1088—93. 20/11. 1903. Cannes. Untersuchungslab. der Firma JEANCARD fils.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Walbaum, *Das ätherische Öl der Akazienblüten.* Aufser den angeführten Bestandteilen (J. pr. Chem. [2] **68**. 235; C. **1903**. II. 1063) ist im Akazienöl noch *Benzaldehyd* enthalten, der aus Versehen in der Zusammenstellung fortgelassen war. (J. pr. Chem. [2] **68**. 424. 12/11. [15/10.] 1903. Miltitz bei Leipzig.) ROTH-Breslau.

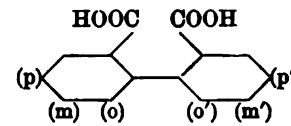
Edmund White, *Kino: eine Untersuchung seiner Bestandteile.* II. *Die Konstitution der Kinogerbsäure.* (Forts. von C. **1903**. I. 1413.) Die Verss., kristallinische Derivate der Kinogerbsäure durch Acetylierung, Benzoylierung und Methylierung darzustellen, mifslangen sämtlich. Es erscheint aussichtslos, mit der Handelskino weitere Unterss. anzustellen, da in dieser die Prodd. einer durch die Oxydasen hervorgerufenen, weitgehenden Oxydation vorliegen. Vf. wird seine Arbeiten demnächst mit frischem, flüssigem Kino wieder aufnehmen, der sofort nach dem Austritt aus dem Baum auf 100° erhitzt und so der weiteren Einw. der Oxydasen entzogen wurde. (Pharm. Journ. [4] **17**. 702—4. 14/11. 1903. London.) DÜSTERB.

P. N. Raikow, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Acidität der mehrkernigen Phenole von ihrer Zusammensetzung und Struktur.* Vf. hat seine Unterss. (Chem.-Ztg. **27**. 781; C. **1903**. II. 717) an mehrkernigen Phenolen fortgesetzt und kommt zu folgenden Ergebnissen: Der Benzolkern als Substituent in den mehrkernigen Phenolen übt eine acidifizierende Wirkung aus, so daſs die mehrkernigen Phenole (Naphtole usw.) eine stärkere Acidität besitzen als die entsprechenden einkernigen. So z. B. kann das Benzophenol die Salze: K_2CO_3, $K_4P_2O_7$ und $Na_2B_4O_7$ nicht zerlegen, während das Naphtol denselben Salzen leicht Metall zu entziehen vermag, um damit Naphtolate zu bilden. Bei den Verbb. mit kondensierten Benzolkernen wirkt der Benzolkernsubstituent um so stärker acidifizierend, je näher er der Hydroxylgruppe zu stehen kommt. Das α-Naphtol ist eine bedeutend stärkere S. als das β-Naphtol. Unter sonst gleichen Bedingungen wirkt die Hydroxylgruppe als Kernsubstituent acidifizierend auf die mehrkernigen Phenole. Das Purpurin besitzt eine bedeutend stärkere Acidität als das Alizarin. Auffällig ist es, daſs das Aurin und die Rosolsäure stärkere Acidität besitzen als das Phenolphtaleïn und Fluoresceïn, obgleich, theoretisch betrachtet, das Umgekehrte erwartet werden sollte, da die Aurine die Struktur eines Phenoläthers haben, dagegen das Phenolphtaleïn ein Phenollakton und das Fluoresceïn einen Phenollaktonäther darstellen. Die schwächere Acidität des Phenolphtaleïns im Vergleich mit derjenigen des Aurins stimmt besser mit der von H. Meyer vorgeschlagenen Phtalophenonformel überein als mit den übrigen zwei Formeln, welche freie Carboxylgruppen enthalten. Die Halogene wirken acidifizierend in den mehrkernigen Phenolen, Eosin, Jodeosin und Tetrachlortetrajodfluoresceïn sind stärkere SS. als Fluoresceïn selbst. Die stark acidifizierende Wirkung der Nitrogruppe tritt auch in den mehrkernigen Phenolen auf. Das Tetranitrodioxyanthrachinon (Chrysaminsäure) ist das einzige von den bis jetzt untersuchten ein- und mehrkernigen Phenolen, welches dem primären Kaliumphosphate, KH_2PO_4, Metall zu entziehen imstande ist. Die bei den einkernigen Phenolen gefundenen Tatsachen betreffs der Beeinflussung der Aciditätsstärke der Phenole durch verschiedene Substituenten finden sich im allgemeinen auch bei den mehrkernigen Phenolen wieder. (Chem.-Ztg. **27**. 1125—27. 14/11. 1903. Sofia. Chem. Lab. d. Hochsch.) Woy.

Julius Schmidt, *Die Nitroderivate des Phenanthrenchinons* Bei der Fortsetzung der Arbeit von J. Schmidt u. Kämpf (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3117; C. **1902**. II. 1211) wurde folgendes festgestellt (vgl. die 4 nachstehenden Reff.): 1. Das von den Genannten beschriebene höher schm. *Dinitrophenanthrenchinon* bildet in völlig reinem Zustande hellgelbe Blättchen vom F. 301—303° und ist das 2,7-Dinitroderivat. — 2. Die isomere, tiefer schm. Verb. ist *4,5-Dinitrophenanthrenchinon*, das sich — völlig rein — jedoch nicht bei 215—217°, sondern erst bei 228° verflüssigt. — 3. Die B. dieser symmetrischen Dinitroprodd. erfolgt so leicht, daſs es schwierig ist, die Rk. bei den Mononitroderivaten festzuhalten; andererseits gelingt es auch nicht, mehr als 2 Nitrogruppen in das Phenanthrenchinon einzuführen. — 4. Bei



Phenanthrenchinon



Diphensäure

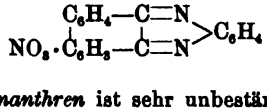
nur 2—3 Minuten langem Kochen des Chinons mit HNO_3 der D. 1,45 lassen sich 2 isomere *Mononitrophenanthrenchinone* gewinnen. Das bei 257—258° schm. Prod. ist identisch mit dem *2-Nitroderivat*, das bei 179—180° schm. Isomere erwies sich als *4-Nitroderivat;* für eine noch unreine Probe des letzteren haben Kehrmann u.

KIKINE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2633; C. **99**. II. 913) den F. 161—162° angegeben. — 5. Die Nitrophenanthrenchinone liefsen sich durch eine Reihe von Derivaten gut charakterisieren. Bei der Reduktion mit Sn + HCl liefern sie die entsprechenden *Aminohydrophenanthrenchinone*, die sich in freiem Zustande meist leicht zu dem zugehörigen *Aminophenanthrenchinonen* oxydieren. Über die Diazoverbb. der letzteren gelangt man zu weiteren Substitutionsprodd. des Phenanthrenchinons, von welchen z. B. das 2,7- und 4,5-Dioxyderivat als Stellungsisomere des Morpholchinons von Interesse sind. Die erwähnten Diazoverbb. kuppeln leicht mit Phenolen unter B. von Farbstoffen, über welche Vf. an anderer Stelle berichten wird. — 6. Die in W. ll. Chlorhydrate des 2,7- und 4,5-Diaminohydrophenanthrenchinons wurden pharmakologisch geprüft, zeigten aber keine der vielleicht zu erwartenden morphinähnlichen Wirkungen. — 7. Mittels $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 lassen sich die Nitrophenanthrenchinone quantitativ zu den entsprechenden *Nitrodiphensäuren* oxydieren. Die Azofarbstoffe aus den o,o'- und p,p'-Diaminodiphensäuren besitzen Ähnlichkeit mit den Benzidinfarbstoffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3726—29. 21/11. [2/11.] 1903. Stuttgart. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Julius Schmidt u. P. C. Austin, *Über das 2-Nitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge (Studien in der Phenanthrenreihe; VII. Mitteilung)*. Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit rauch. + konz. HNO_3 (Verf. von ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1404) haben die Vff., ebensowenig wie KEHRMANN und KIKINE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2633; C. **99**. II. 913) oder WERNER u. dessen Schüler (LIEBIGs Ann. **321**. 336; C. **1902**. II. 56. 281) das 2-Nitroderivat gewinnen können; andererseits stellten sie fest, dafs auch nach den Angaben von LÖWENSTEIN und SCHWABACHER (Dissertationen, Zürich 1898 u. 1901) — durch 20 Min. langes Kochen von 10 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm HNO_3 der D. 1,4 — nicht das Mononitroprod., sondern ein schwer trennbares Gemenge von viel Dinitro- mit wenig Mononitrophenanthrenchinon gewonnen wird. — Zur Darst. von *2-* und *4-Nitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_7O_2 \cdot NO_2$ (vgl. das voranstehende Ref.), erhält man eine Lsg. von 30 g Phenanthrenchinon in 200 ccm konz. HNO_3 der D. 1,45 nur 2 Min. im Sieden, gießt dann in 2 l k. W. ein und kocht den gelben, gut ausgewaschenen Nd. (36 g) ½ Stde. mit 1 l Eg. Hierbei bleiben ca. 6 g ungel., die aus viel 2-Nitro- und sehr wenig 2,7-Dinitrophenanthrenchinon bestehen. Das Filtrat scheidet beim Einengen ca. 12 g reines 2-Nitroprod. ab. In den Mutterlaugen fanden sich ca. 15 g 4-Nitroprod.; aus den höchst konz. letzten Anteilen wurden von W. kleine Mengen einer bei 145—155° schm. Verb. gefällt, die vielleicht das noch unbekannte 1-Nitrophenanthrenchinon enthält. — *2-Nitrophenanthrenchinonoxim*, $C_{14}H_8O_4N_2$. Grüngelbe Nadeln, die nach vorhergehendem Erweichen bei 213° unter Zers. schm. — Die Reduktion des 2-Nitrochinons mit Phenylhydrazin nach SCHMIDT u. KÄMPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3124; C. **1902**. II. 1211) lieferte *2-Nitro-9,10-dioxyphenanthren*, $C_{14}H_9O_4N$; braungelbe Kriställchen, die sich beim Erhitzen allmählich zers. und bei 220° verflüssigen; Lsg. in verd. NaOH braunviolett, in konz. H_2SO_4 rotviolett, nach Zusatz von W. hellbraun. — Diacetylverb., $C_{18}H_{13}O_6N$. Hellgelbe Nadeln; sintert bei 250°, schm. bei 258°. — Behufs Oxydation zu *p-Nitrodiphensäure*, $C_{14}H_9O_6N$, wurden 10 g 2-Nitrophenanthrenchinon mit 30 ccm konz. H_2SO_4 und dann mit 100 ccm W. verrieben, hierauf wurde die dünnfl. Paste mit einer Lsg. von 40 g $K_2Cr_2O_7$ in 400 ccm W. mehrere Stunden gekocht. Beim Auskochen mit W. blieb unverändertes Chinon zurück, und das Filtrat schied die Nitrosäure in glänzenden Blättchen ab. F. 214—216°; sll. in A., Ä., schwerer in h. W., Bzl. — Von Sn + rauch. HCl wurde die Nitroverb. zu *p-Aminodiphensäure*, $C_{14}H_{11}O_4N$, reduziert; Kristalle aus wenig W.; F. 277° unter Zers. — Analog wurde aus dem *3-Nitrophenanthrenchinon* die *m-Nitrodiphensäure*, $C_{14}H_9O_6N$, gewonnen. Silber-

glänzende Blättchen aus W.; F. 268°; sll. in AA., Ä., schwerer in Bzl., h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3730—34. 21/11. [2/11.] 1903. Stuttgart. Techn. Hochschule u. Lab. von Dr. HUNDESHAGEN u. Dr. PHILIP.) STELZNER.

Julius Schmidt und **Adolf Kämpf**, *Über das 4-Nitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge. (Studien in der Phenanthrenreihe; VIII. Mitteilung.)* Das von KEHRMANN und KIKINE (vgl. die beiden voranstehenden Reff.) erwähnte, bei 161 bis 162° schm. Nitrierungsprod. des Phenanthrenchinons ist ein Gemenge von 4-Mononitro- mit 4,5-Dinitroderivat; das reine *4-Nitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_7O_4N$, bildet, mehrfach aus A. umkristallisiert, hellgelbe Nadelbüschel vom F. 179—180°; sll. in AA., Eg., Essigester, Aceton, Chlf., Bzl., schwerer in Ä., CS_2; Lsg. in verd. Alkalien hellgelb; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen dunkelrot; auf Zusatz von W. hellbraun und beim Alkalisieren stahlblau. — Als 2 g 4-Nitroderivat mit 40 ccm rauch. HNO_3 der D. 1,51 gekocht wurden, bis die Hälfte der S. verdampft war, schied die tiefrote Lsg. (mit etwas Nitrophensäure verunreinigtes) *4,5-Dinitrophenanthrenchinon* (vergl. das zweitfolgende Ref.) ab, wodurch die Konstitution des Mononitroderivats aufgeklärt ist. — *4-Nitrophenanthrenchinonmonoxim*, $C_{14}H_8O_4N_2$. Grünlichgelbe Nadeln aus A.; F. 169—170; zll. in AA., Aceton, Essigester, Bzl.; $FeCl_3$ färbt die k. alkoh. Lsg. tief rotbraun. — Durch 1-stdg. Kochen mit o-Phenylendiaminchlorhydrat in A. entstand aus dem 4-Nitrophenanthrenchinon *o-Nitrodiphenylenchinoxalin* (siehe nebenstehende Formel); Nadeln aus Bzl.; F. 217—218°. — Das durch Reduktion des Nitrochinons mit Phenylhydrazin oder H_2S erhältliche *4-Nitro-9,10-dioxyphenanthren* ist sehr unbeständig; als besser charakterisierbar erwies sich dessen *Acetylverb.*, $C_{16}H_{11}O_6N$, die wie folgt dargestellt wurde: Eine Lsg. von 1 g 4-Nitrophenanthrenchinon und 0,45 g Phenylhydrazin in 30 ccm Bzl. wurde bis zur Beendigung der N-Entw. erwärmt, dann wurden 10 ccm Acetanhydrid hinzugefügt, 30 Min. weiter gekocht und das Solvens so weit abdestilliert, bis sich die Fl. grün zu färben begann. Nadeln aus 60%ig. Essigsäure; F. 222—223° unter Zers. — Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ lieferte das 4-Nitrophenanthrenchinon glatt *o-Nitrodiphensäure*, $C_{14}H_9O_6N$; blättrige Kristalle aus 30%ig. Essigsäure; F. 248—250° unter Gasentw.; ll. in AA., Ä., Aceton, Eg.; wl. in Bzl., Chlf., Lg.; schmeckt, im Gegensatz zu den Dinitrodiphensäuren, nicht bitter; die Erdalkalisalze sind ll., Pb- und Ag-Salz wl. — Wird von Sn + rauch. HCl zu *o-Aminodiphensäure*, $C_{14}H_{11}O_4N$, reduziert; in W. swl. Nadeln, die bei 300° noch nicht schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3734—38. 21/11. [2/11.] 1903. Stuttgart. Tech. Hochschule.) STELZNER.



Julius Schmidt und **Adolf Kämpf**, *Über das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge (Studien in der Phenanthrenreihe; IX. Mitteilung).* Diese Verb. ist schon seit längerer Zeit bekannt, doch treffen die älteren Angaben über sie in manchen Punkten nicht zu. — Zur Darst. von *2,7-* u. *4,5-Dinitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_6N_2$ (vgl. auch das nachstehende Ref.), kocht man 30 g Phenanthrenchinon mit 400 ccm roter rauchender HNO_3 der D. 1,51 + 50 ccm konz. H_2SO_4 ½ Stde., gießt das erkaltete Gemisch in die 8-fache Menge W. ein und löst den voluminösen gelben Nd. nach mehrstündigem Stehen in 2500 ccm sd. Eg. Beim Erkalten fallen dann 20—23 g *2,7-Dinitrophenanthrenchinon* (hellgelbe Nadeln; F. 300—303°) aus; die auf ⅛ ihres Vol. eingeengte Mutterlauge liefert 15—18 g des noch nicht völlig reinen 4,5-Dinitroderivats. — Verwendet man auf 30 g Chinon nur 300 ccm HNO_3 und läßt die H_2SO_4 ganz fort, so erhält man zwar das 4,5-Dinitroprod. in genügender Menge u. Reinheit, doch haften dann dem Isomeren kleine Mengen 2-Nitrophenanthrenchinon an, das durch Umkristallisieren aus konz.

HNO_3, Eg. oder Bzl. nicht zu entfernen ist. — Von $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ wird das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon zu *p,p'-Dinitrodiphensäure*, $C_{14}H_8O_8N_2 + H_2O$, oxydiert, welche, den Angaben von SCHULTZ (LIEBIGs Ann. **196**. 29; **203**. 18) entsprechend, bei 253° schm. — *2,7-Dinitrophenanthrenchinonmonoxim*, $C_{14}H_7O_6N_3$. Gelbe, swl. Nädelchen, die unter Grünfärbung und Gasentw. bei 246—248° schm. — *p,p'-Dinitrodiphenylenchinoxalin*, $C_{26}H_{10}O_4N_4$, aus dem Dinitrochinon u. o-Phenylendiaminchlorhydrat; Nadeln aus viel Bzl.; F. 356°. — Bei etwa einstündigem Einleiten von NH_3 in die sd. alkoh. Suspension des Dinitrochinons scheidet sich das *2,7-Dinitrophenanthrenchinonimid*, $C_{14}H_7O_6N_3$, als braunes Pulver ab. Braungelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen aus A.; F. 358—360° unter Zers. — Sulfosäuren des 2,7-Dinitrophenanthrenchinons liefsen sich nicht erhalten, da konz. H_2SO_4 garnicht und rauchende S. zers. wirkte. — Die Angaben von SCHWABACHER (Dissertat., Zürich 1901) über das *2,7-Dioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_4$, u. dessen Acetylderivat treffen nicht zu. — Zur Darst. der genannten Verb. suspendiert man 6 g 2,7-Diaminophenanthrenchinon in eiskalter 5%ig. H_2SO_4, trägt 2,7 g $NaNO_2$ ein und verkocht die gelbrote Diazolsg. Die abgeschiedenen dunkelroten Flocken werden mit verd. KOH ausgezogen und die grüne Lsg. mit H_2SO_4 gefällt. Braunrotes Pulver; F. oberhalb 400° unter Zers.; ll. in AA., Aceton, Eg. mit rotvioletter Farbe; schwerer l. in Ä., Essigester; swl. in Bzl.; Lsg. in Ätzalkalien saftgrün, in konz. H_2SO_4 grünbraun; auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ entsteht in letzterer Lsg. ein tiefschwarzer, im Überschufs des Fällungsmittels l. Nd. (Unterschied von 4,5-Dioxyphenanthrenchinon). — Im Gegensatz zum isomeren Morpholchinon ist 2,7-Dioxyphenanthrenchinon kein Beizenfarbstoff. — Seine durch 15 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid erhältliche *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{12}O_6$, kristallisiert aus Eg. in roten, bei 235—236° unter Zers. schm. Täfelchen. — Verss., das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon durch Einw. von Kupferpulver auf *p,p'-Dinitrodiphensäurechlorid* im Sinne des Schemas:

$$\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot Cl \\ O_2N\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_3\text{—}CO \\ O_2N\cdot C_6H_3\text{—}CO \end{matrix}$$

zu synthetisieren, verliefen resultatlos, da bei 260—265° noch keine Rk., bei 290° dagegen explosionsartige Zers. eintrat. — Die p,p'-Dinitrodiphensäure zeigt — wohl infolge ihrer Konfiguration — keine Neigung zur Anhydridbildung; abweichend von der leicht anhydrisierbaren Diphensäure selbst, blieb sie bei 12-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 130—140° fast unverändert. — Durch Verreiben von 6 g S. mit 10 g PCl_5 und 15 Min. langes Erhitzen des sich bildenden gelben Öles auf 120° entstand das *Dichlorid*, $C_{14}H_6O_6N_2Cl_2$; Kristallbrei aus Bzl.; F. 138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3738—44. 21/11. [2/11.] 1903. Stuttgart. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Julius Schmidt und **Adolf Kämpf**, *Über das 4,5-Dinitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge. (Studien in der Phenanthrenreihe. X. Mitteilung.)* Die Darst. des *4,5-* oder *meso-* (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3078; C. **1903**. II. 954) *Dinitrophenanthrenchinons*, $C_{14}H_6O_6N_2$, ist bereits im voranstehenden Ref. erwähnt; das Prod. kristallisiert aus Eg. in braungelben Nadeln vom F. 213—217°. Es scheint noch sehr geringe Mengen Mononitroderivat zu enthalten, da es bei Behandlung mit h. rauch. HNO_3 der D. 1,51 seinen F. auf 228° erhöht. — Durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ geht es in die sog. *β-Dinitrodiphensäure*, $C_{14}H_8O_8N_2$ (SCHULTZ, LIEBIGs Ann. **203**. 108; SCHAD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 219), über, welche durch die folgenden Verss. als *o,o'-Dinitrodiphensäure* erkannt wurde. Die aus 50%ig. A. in rechteckigen Blättern vom F. 303° (unter Gasentw.) kristallisierende Dinitrosäure ist in k. W. swl., in h. W., Essigester, Bzl. leichter, in AA., Ä., Aceton sll.; gleich dem p,p'-Dinitroderivat schmeckt sie intensiv bitter und zeigt keine

Neigung zur Anhydridbildung. Mit der fünffachen Menge Silbersand gemischt und unter 30 mm Druck bei ca. 300° sehr langsam destilliert, liefert sie kleine Mengen *o,o'-Dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8O_4N_2$, vom F. 124—126° (ULLMANN, FORGAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3803; C. **1902**. I. 44), neben ganz geringen Quantitäten einer schwerer l., bei ca. 240° schm. Substanz (Dinitrofluorenon?). — Trägt man in die h. Suspension von 10 g Dinitrosäure in 200 ccm rauch. HCl langsam 15 g Sn ein, so scheidet sich das salzsaure Salz der *o,o'-Diaminodiphensäure*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, als Kristallbrei ab; von h. W. wird dieses Salz in die in W. swl. freie S. umgewandelt. 3 g der letzteren, mit 6 g trocknem Ätzbaryt destilliert, lieferten ca. 1,5 g *Carbazol*, $C_6H_4<^{NH}_{\quad}>C_6H_4$. — *4,5-Dinitrophenanthrenchinonmonoxim*, $C_{14}H_7O_6N_3$. Gelbe Warzen aus A.; F. 190—191° unter Zers. — *o,o'-Dinitrodiphenylenchinoxalin*, $C_{20}H_{10}O_4N_4$. Blafsrote Nadeln; F. 262—264°. — Von konz. H_2SO_4 wird das 4,5-Dinitrophenanthrenchinon bei 100° nicht angegriffen, bei 150° dagegen völlig zerstört; bei 2½-stdg. Erwärmen mit 15% Anhydrid enthaltendem Vitriol auf dem Wasserbade entstand o,o'-Dinitrodiphensäure. Diese Rk. ist analog der bekannten B. von Phtalsäure aus Naphtalin. — Das bei 201° schm. *4,5-Dinitro-9,10-dioxyphenanthren* haben Vff. schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3128; C. **1902**. II. 1211) beschrieben; doch war damals die Stellung der NO_2-Gruppen noch nicht bekannt. — Dibenzoylverb., F. ca. 210°. — Diacetylderivat, Nadeln; F. 258°. — Von Sn + rauch. HCl wird das Dinitrochinon zum *4,5-Diamino-9,10-dioxyphenanthren* reduziert, das sehr unbeständig ist und nur in Form des Chlorhydrats, $C_{14}H_{12}O_4N_2 \cdot 2HCl$, analysiert werden konnte. Nadeln; färbt sich beim Trocknen oberflächlich braun; reizt heftig zum Niesen und greift die Schleimhäute stark an; sll. in W.; zeigt keine morphinähnliche Wirkung; zieht in saurem Bade auf Wolle und gibt bei nachträglicher Oxydation ziemlich tiefe, schmutzig olivbraune Färbungen, die gut alkali- und walkbeständig, jedoch wenig reibecht sind. — Bei mehrstdg. Durchleiten von Luft durch eine Pottaschelsg. des Hydrochinons fällt fast reines *4,5-Diaminophenanthrenchinon*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, in schwarzen Flocken aus. Undeutliche Kristalle aus A., F. unscharf ca. 235°, sehr leicht löslich in Aceton; ziemlich leicht löslich in AA., Essigester, Eg.; wl. in Bzl., Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 grünbraun. — Verss., diese Verb. mit α-Diketonen zu kondensieren oder sonstwie mit ihrer Hilfe in der *meso*-Stellung des Phenanthrenkerns Ringe anzugliedern, waren bisher erfolglos; eine ähnliche Indifferenz findet sich bekanntlich beim *peri*-(1,8-)Naphtylendiamin und bei der o,o'-Diaminodiphensäure wieder. — *4,5-Dioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_4$, durch Diazotieren und Verkochen der Diaminoverb. gewonnen; undeutliche, dunkelrote Kristalle aus A.; verkohlt oberhalb 400°; weit leichter l. als das 2,7-Dioxyderivat; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotbraun, in Ätzalkalien braunrot, in konz. HNO_3 weinrot, beim Erwärmen farblos; liefs sich durch Wasserentziehung nicht in das dem Morpholchinon zu Grunde liegende Anhydrid überführen. — Dibenzoylverb., $C_{28}H_{16}O_6$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. ca. 170°. — Durch Kochen mit CH_3J in Na-Methylatlsg. geht das Dioxychinon in *4,5-Dimethoxyphenanthrenchinon*, $C_{16}H_{12}O_4$, über; dunkelrote Kristallwarzen aus Ä.; schm., nach vorhergehendem Erweichen, bei 190—191°; zll. in Bzl., Eg., schwerer in AA. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3745 bis 3752. 21/11. [2/11.] 1903. Stuttgart. Techn. Hochsch.) STELZNER.

J. Herzig u. **J. Pollak**, *Über Brasilin und Hämatoxylin*. Bei der Oxydation des Acetyltetramethylhämatoxylins entsteht als primäres Produkt *Tetramethylhämatoxylon*, $C_{20}H_{20}O_4$, das analog dem Trimethylbrasilon (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 398; C. **1903**. I. 587) mit Hydroxylamin ein *Oxim*(?), $C_{20}H_{20}O_6(:N \cdot OH)$, liefert. — Die Acetylverb. $C_{22}H_{23}O_6N$ des letzteren schm. bei 179—183° unter Aufschäumen. — Während aus dem Trimethylbrasilon (Vff., Monatshefte f. Chemie **23**. 176; C.

1902. I. 1105) drei isomere Tetramethyldehydrobrasiline, $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$, erhältlich sind, waren aus dem Tetramethylhämatoxylon nur *α*- u. *β-Tetramethyldehydrohämatoxylinderivate* darstellbar, und zwar entstand bei direktem Acetylieren die *α*-Verb. (F. des Acetylderivats 194°) und beim Behandeln mit H_2SO_4 die *β*-Verb. (F. des Acetylderivats 194—195°). Die Einw. von CH_3J + KOH oder Diazomethan auf Tetramethylhämatoxylon führte zum *α-Pentamethyldehydrohämatoxylin* vom F. 168 bis 170°. — Analog ließ sich auch die bei 175—176° schm. *β*-Pentamethylverb. bereiten. — Die beiden *β*-Verbb. sind inzwischen von v. KOSTANECKI und ROST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2202; C. **1903**. II. 382) als *1'(4')-Acetoxy-3,4,6',7'-tetramethoxybrasan*, $C_{16}H_5O(OCH_3)_4(O\cdot COCH_3)$, bezw. *3,4,1'(4'),6',7'-Pentamethoxybrasan*, $C_{16}H_5O(OCH_3)_5$, beschrieben worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3713—15. 21/11. [26/10.] 1903. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

A. B. Griffiths, *Pigmente des Geraniums und anderer Pflanzen*. Die Pigmente von Helianthus, Verbena und Geranium sind kristallinische Substanzen, welche die charakteristische Farbe der Blumen, aus denen die stammen, besitzen u. geruchlos sind. Zur Darst. der Pigmente werden die Blumenblätter in 90%ig. A. mehrere Stunden maceriert, dann wird erhitzt, filtriert u. das Filtrat im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird wiederum mit absolutem A. behandelt und die Lsg. nochmals im Vakuum verdampft. Jedes Pigment hat sein charakteristisches Absorptionsspektrum (s. Original). Das Pigment des Geraniums (Ausbeute: 1,27%) besitzt die Formel $C_{15}H_{10}O_6$, $[\alpha]_D = -74{,}97°$ (in alkoh. Lsg.); auf Zusatz von Kaliumacetat zur alkoh. Lsg. scheiden sich orangefarbene Prismen des Kaliumsalzes $C_{15}H_9O_6K_2$ aus. Acetylderivat, $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)$, rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 125°. Ein Diacetylderivat, $C_{15}H_8O_6(C_2H_3O)_2$, wurde ebenfalls erhalten. — Die chemische Zus. der Pigmente von Helianthus und Verbena ist vom Vf. nicht festgestellt worden; diese Pigmente enthalten außer C, H u. O auch N u. Schwefel. $[\alpha]_D$ des Verbenapigmentes = −85,89°, des Helianthuspigmentes = −59,28° (in alkoh. Lsg.). — Bezüglich des Einflusses dieser Pigmente auf den elektrischen Widerstand des Se vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 647; C. **1903**. II. 1266. (Chem. News **88**. 249—50. 20/11. 1903; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3959—61. 12/12. 1903.) DÜSTERB.

W. C. Blasdale, *Über Ceropten, eine neue organische Verbindung*. An der Unterseite der Wedel von Gymnogramme triangularis und anderer Farne der Genera Gymnogramme, Cheilanthes und Notholoena wird von Drüsenhaaren in nicht unbeträchtlicher Menge eine gelbe Substanz secerniert. Vf. hat dieses Sekret genauer untersucht und schon früher für den Hauptbestandteil derselben den Namen *Ceropten* vorgeschlagen. D. Die getrockneten Wedel ohne Stengel werden mit Bzl. oder PAe. extrahiert. Aus der von den Sporen abfiltrierten Lsg. wird das Lösungsmittel teils abdestilliert und teils spontan verdampfen gelassen. Neben einer bedeutend größeren Menge einer gelben amorphen Substanz scheiden sich plattenförmige, zu Warzen vereinigte Kristalle aus, welche die mit dem Namen Ceropten belegte Verb. darstellen. F. (nach wiederholtem Umkristallisieren aus Bzl. Ä. oder A.) 135° (scharf). Schwefelgelbe, im reflektierten Licht grün fluoreszierende Tafeln oder Prismen, triklin, a : b : c = 0,8353 : 1 : 1,0138 $\alpha = 112°13'$, $\beta = 92°$, $\gamma = 94°33'$. Ll. in Aceton, Chlf., CS_2, CCl_4, A., Bzl., l. in HCl und Eg. und wird aus diesen Lsgg. durch W. unverändert ausgefällt. Beim Lösen in konz. H_2SO_4 findet geringe Verharzung statt. Die Verb. ist optisch inaktiv, D^{15}_{15}. der Kristalle 1,1976. Die Kristalle halten hartnäckig wachsartige Bestandteile der Ausscheidung zurück, weshalb nur die wiederholt umkristallisierte Substanz bei der Analyse richtige Zahlen gibt. Die durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbest. ermittelte Zus. entspricht der Formel $C_{16}H_{16}O_4$. Die Verb. hat saure Eigenschaften. Die Lsgg. in

Alkali sind intensiver gelb gefärbt, als die Lagg. in organ. Lösungsmitteln. K-Salz, $C_{18}H_{17}O_4K$, gelbe M. Ba-Salz, $(C_{18}H_{17}O_4)_2Ba \cdot 2H_2O$, dunkelgelbe, kristallinische M. Ag-Salz und Pb-Salz, graue, amorphe, wl. Ndd.

Verss., aus dem Ceroptен ein Acetyl- oder Benzoylderivat darzustellen, verliefen negativ. Ebenso konnten weder mit Brom, noch mit Jod kristallinische Einwirkungsprodd. erhalten werden, noch konnte mittels der üblichen Rkk. eine CO- oder CHO-Gruppe nachgewiesen werden. Bei der Einwirkung oxydierender Agenzien macht sich Benzaldehyd durch den Geruch bemerkbar. Bei der Oxydation von 0,5 g Substanz mittels $KMnO_4$ konnte aus den Reaktionsprodd. Benzoesäure isoliert werden. Durch Einw. von konz. wss. HJ auf die essigsaure Lsg. der Ceroptens bei 60° oder mehr wurde eine *Jodverbindung*, $C_{11}H_{11}O_2J$, F. 182°, erhalten. Im durchfallenden Lichte braunrote, im reflektierten Lichte dunkelpurpurne Nadeln, unl. in W., CS_2, PAe; wl. in Eg., Bzl., Nitrobenzol; l. in A. u. Aceton, läßt sich jedoch nicht umkristallisieren. Die Verb. entsteht nur in essigsaurer Lsg. HBr u. HCl geben keine analogen Verbb. Wie das Ceroptен besitzt die Jodverb. saure Eigenschaften, doch lassen sich nur schwierig reine Salze erhalten. Die Salze sind rot oder braun gefärbt u. färben Wolle. K-Salz, $C_{11}H_{11}O_4K$. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. wird eine amorphe, gelbe M. erhalten, die jodfrei ist, unscharf bei 52° schmilzt und der Formel $C_{11}H_{12}O_4$ entsprechende Zahlen gab. Der Mechanismus der Rk. ist nicht aufgeklärt. Jedenfalls nimmt Essigsäure an der Rk. teil. Die Verb. enthält einen Benzolkern und Jod lose gebunden in einer Seitenkette.

Aus den nach Abscheidung des Ceroptens verbleibenden wachsartigen Anteilen des Sekretes konnte Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, F. 70°, isoliert werden. Neben Ceroptен wurde in geringer Menge aus dem durch Ansäuern der alkal. Lsg. des Sekretes erhaltenen teerigen Nd. eine zweite kristallinische Substanz in Form brauner, monokliner Prismen, F. 185°, erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1141 bis 1152. November [15/8.] 1903. Chem. Lab. Univ. of California.) ALEXANDER.

A. Angeli, F. Angelico und **C. Calvello**, *Über einige Derivate des Pyrrols.* (Gaz. chim. ital. **33**. II. 270—72. — C. **1902**. II. 704.) ROTH-Breslau.

G. Testoni und **L. Mascarelli**, *Umwandlung des α-Methylpyrrolidins in α-Methylpyrrol.* Wie v. HOFMANN vom Coniin zum α-Propylpyridin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 825) gelangt war, erhielten Vff. analog aus dem Chlorhydrat des *α-Methylpyrrolidins* durch Erhitzen über Zinkpulver und im H-Strom das entsprechende *α-Methylpyrrol*. Das nach TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1860) gewonnene *α-Methylpyrrolidin*, farblose Fl. von penetrantem Geruch, Kp_{743}. 95°, bildet ein Au-Salz, $C_5H_{11}NHAuCl_4$, das, nach den Angaben von LADENBURG (LIEBIGs Ann. **297**. 356) bereitet, entgegen diesem bereits bei 166° schm. u. sich dann bei 200—210° zers. (nach LADENBURG: F. 212°). Das mit 10—15 Tln. Zinkpulver innig gemischte Chlorhydrat des α-Methylpyrrolidins wird in einem an der Spitze ausgezogenen und umgebogenen Glasrohr nach Auffüllen desselben noch mit Zinkpulver unter gelindem, vorsichtigem Erwärmen zunächst des Zinkpulvers und dann der Base mit einem langsamen H-Strom behandelt und das überdestillierende *α-Methylpyrrol* in einem mit dem Glasrohr verbundenen, durch k. W. gekühlten Gefäß aufgefangen. Zu seiner Identifizierung wurden noch das von CIAMICIAN u. SILBER (Gaz. chim. ital. **16**. 352) beschriebene *Acetylprodukt*, F. 85—86°, sowie das entsprechende *Cinnamylderivat* von DENNSTEDT u. LEHNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1918), F. 193°, dargestellt. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 267—69. 10/11. [Juli.] 1903. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Eduard Buchner u. **Lasar Perkel**, *Über hydrierte Derivate des 4-Phenylpyr-*

azols u. über cis-1-Phenyl-trans-2,3-trimethylendicarbonsäure. Der aus Zimtsäure- u. Diazoessigsäureester erhältliche *4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäureester* (I., BUCHNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2643; BUCHNER, DESSAUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 258; BUCHNER, v. D. HEIDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 31; C. **1902**. I. 423) liefert beim Kochen mit HCl 4-Phenylpyrazolin (II.), bei der Dest. unter N-Entw. 1-Phenyltrimethylen-2,3-dicarbonsäureester (III.) und bei der Reduktion 4-Phenylpyrazolidin-3,5-dicarbonsäureester (IV.). — Alle diese Verbb. waren bisher noch nicht genauer bekannt. Die ölige Base II. oxydiert sich äußerst leicht, zerfällt aber beim Er-

I. $C_6H_5 \cdot HC<\begin{matrix}C(CO_2C_2H_5)=N\\CH(CO_2C_2H_5)\cdot NH\end{matrix}$ II. $C_6H_5 \cdot HC<\begin{matrix}CH=N\\CH_2\cdot NH\end{matrix}$ III. $C_6H_5 \cdot HC<\begin{matrix}CH\cdot CO_2C_2H_5\\CH\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix}$

hitzen nicht unter N-Entw., so daß es nicht gelang, aus ihr das gesuchte Phenyltrimethylen zu gewinnen. — Der Ester IV. sd. im Gegensatz zum Ester I. unzers., und ebensowenig war die zugehörige S. durch CO_2-Abspaltung in Phenylpyrazolidin überführbar. Auch eine einigermaßen glatte Ringaufspaltung durch energische Reduktion war nicht zu erreichen; bei Verwendung von Na + Amylalkohol trat NH_3-Entw. ein. — Für die angenommene cyklische Formel des Esters III. wurde nunmehr der experimentelle Beweis durch Aboxydieren der Phenylgruppe erbracht; dies war nötig, nachdem BEHAGHEL (Dissert., München 1895) festgestellt hat, daß der analoge Tricarbonsäureester (V.) beim Kochen mit Natronlauge in Phenylparakoncarbonsäure (VI.) u. weiterhin in die acyklische Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, übergeht. — Dementsprechend ist die von BUCHNER u. DESSAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1153) beschriebene S. $C_{12}H_{10}O_6 + 4H_2O$, die wasserfrei bei 188° schm., nicht mehr als *1-Phenyltrimethylen-2,2,3-tricarbonsäure*, sondern als *Phenylparakoncarbonsäure* zu registrieren.

IV. $C_6H_5 \cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2C_2H_5)—NH\\CH(CO_2C_2H_5)—NH\end{matrix}$ V. $C_6H_5 \cdot HC<\begin{matrix}CH\cdot CO_2C_2H_5\\C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$ VI. $C_6H_5 \cdot CH(—O—CO—)CH \cdot CO_2H$

Erwärmt man äquimolekulare Mengen Zimtsäure- und Diazoessigsäureester 18 bis 20 Stdn. auf 80—85°, so beträgt die Ausbeute an *4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäureester* (I.) 85% der Theorie. — Zur Umwandlung in *4-Phenylpyrazol* (II.) kocht man den Ester 3 Stdn. mit konz. HCl, dampft im Vakuum auf mehr als $^1/_3$ ein, zerlegt die wss. Lsg. des auskristallisierten Chlorhydrats mit NaOH, äthert aus, trocknet mit K_2CO_3 und verjagt den Ä. im CO_2-Strom. — Das ölige Phenylpyrazolin oxydiert sich an der Luft leicht zu *4-Phenylpyrazol* (F. 228°), auch seine Ag-, Pt- u. Au-Salze sind sehr unbeständig. — Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$. F. 162° unter geringer Zers.; färbt Holzpapier intensiv gelb. — Pt-Salz, $(C_9H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber Nd.; F. 116—117°. — Au-Salz, $C_9H_{10}N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelber Nd.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Oxalat, $(C_9H_{10}N_2)_2C_2H_2O_4$. Kristalle aus A.; F. 120°. — Als eine äther. Lsg. der Base in ein auf 230—240° erhitztes, mit CO_2 gefülltes Pt-Kölbchen eingetropft wurde, trat unter H-Entw. partielle Oxydation zu 4-Phenylpyrazol ein. — Der durch Reduktion des Esters I. mit Zinkstaub + Eg. gewonnene *4-Phenylpyrazolidin-3,5-dicarbonsäurediäthylester* (IV.) destilliert bei 280° unzers. und verändert sich auch nicht bei zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 250°; mit äther. HCl liefert er ein ll. Chlorhydrat. — Benzoylverb., $C_{15}H_{19}O_4N_2(COC_6H_5)$. Kristalle aus W.; F. 125°. — Die zugehörige *4-Phenylpyrazolidin-3,5-dicarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C_3H_5N_2(COOH)_2$, bildet sich bei der Reduktion von 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäure mit Na-Amalgam in Sodalsg. unter Einleiten von CO_2. Nadeln aus W.; F. 227—228°; spaltet beim Erhitzen mit konz. HCl keine Kohlensäure ab und liefert mit Na + A. nur geringe Mengen harziger Prodd.; bei der Reduktion mit

Na in sd. Amylalkohol tritt NH_3-Geruch auf; das Ca- u. Ba-Salz sind ll., das Pb- u. Ag-Salz, $C_{11}H_{10}O_4N_2Ag_2$, in W. wl. — Benzoylverb. Kristalle aus A.; F. 280° unter Zers. — Zur Darst. der *cis-1-Phenyl-trans-2,3-trimethylendicarbonsäure* (F. 175°) spaltet man aus dem Phenylpyrazolindicarbonsäureester durch Dest. Stickstoff ab und verseift das Prod. Da die S. in ein Anhydrid überführbar ist, liegen beide Carboxyle derselben auf der gleichen Seite der Ringebene. — *1-Nitrophenyltrimethylen-2,3-dicarbonsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3(COOH)_2$, mittels rauchender HNO_3 gewonnen; Nadeln aus W.; F. 245° unter geringer Zers. — Wurde mit $FeSO_4$ + NH_3 zur *1-Aminophenyltrimethylendicarbonsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3(COOH)_2$, reduziert, die über das wl. grünliche Cu-Salz gereinigt werden konnte; Drusen; bräunt sich bei 220°, ist aber bei 300° noch nicht geschm. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{14}O_4N \cdot HCl$. Nadeln aus konz. HCl; F. 198° unter Zers. — Bei der Esterifikation der Aminosäure mit Methylalkohol + HCl-Gas scheidet sich das *Chlorhydrat des Dimethylesters*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3(CO_2CH_3)_2$,HCl, in Nadeln ab; F. 204° unter Zers. — Behufs Umwandlung in *Trimethylen-trans-1,2,3-tricarbonsäure*, $C_3H_3(COOH)_3$, wurde die Aminosäure mit $KMnO_4$ zunächst in alkal., dann in schwach schwefelsaurer Lsg. oxydiert; kleine Kristalldrusen aus Ä.; F. 217°. — Beim Erhitzen für sich im Rohr auf 200°, wie auch beim dreistündigen Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 auf 160° blieb die *cis*-1-Phenyltrimethylen-*trans*-2,3-dicarbonsäure unverändert; mit schmelzendem Kali reagierte sie bei 240° unter Aufschäumen und B. kleiner Mengen einer $KMnO_4$-beständigen S. $C_{11}H_{10}O_4$, in welcher die *cis-1-Phenyltrimethylen-cis-trans-1,2-dicarbonsäure* vorliegen dürfte; Nädelchen aus W.; F. 121°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3774—82. 21/11. [3/11.] 1903. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

STELZNER.

Eduard Buchner und **Josef Geronimus**, *Über trans-Phenyltrimethylencarbonsäure.* Im Gegensatz zu den analogen Säureestern sind aromatische KW-stoffe mit ungesättigter Seitenkette mit Diazoessigester nur schwerer in Rk. zu bringen. Das *Styrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, bei welchem früher (BUCHNER, LIEBIGs Ann. **273**. 224) überhaupt keine Einw. bemerkt worden war, reagiert bei höherer Temperatur mit der Diazoverb. unter N-Entw. u. B. von Phenyltrimethylencarbonsäureester, wobei die Ausbeute allerdings nur 33% der Theorie erreicht. Verss., durch Dest. des Ca-Salzes der zugehörigen S. das Phenyltrimethylen (vgl. auch das voranstehende Ref.) zu gewinnen, blieben resultatlos; der gesuchte KW-stoff zerfällt bei höherer Temperatur anscheinend viel leichter als Trimethylen. — Da die Phenyltrimethylencarbonsäure durch Nitrieren, Reduzieren und Oxydieren zur Trimethylen-*trans*-1,2-dicarbonsäure abgebaut werden konnte, muſs sie ebenfalls die *trans*-Konfiguration besitzen. — *Styroldibromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, blieb bei mehrtägigem Erhitzen mit Diazoessigester unverändert, während die Diazoverb. hierbei gröſstenteils in *Pyrazolintricarbonsäureäthylester* (F. 99°; BUCHNER, v. D. HEIDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 345; C. **1901**. I. 632) umgewandelt wurde. — Zur Darst. des *trans-1-Phenyltrimethylen-2-carbonsäureäthylesters* erhitzt man am besten äquimolekulare Mengen Styrol und Diazoessigester 12—15 Stdn. im Rohr im sd. Wasserbade und fraktioniert das Prod. im Vakuum; Nadeln aus Lg.; F. 39°; Kp_{15}. 144—148°. — Wird von k. Na-Äthylatlsg. + etwas W., sowie von sd. NaOH zur *trans-1-Phenyltrimethylen-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_2$, verseift. Nadeln aus W.; F. 105°; in Sodalsg. gegen $KMnO_4$ beständig. — *Amid*, $C_{10}H_{11}ON$, Blättchen aus W.; F. 187—188°. — Ag-Salz, $C_{10}H_9O_2Ag$, auch in sd. W. unl. Nd. — Ca-Salz, $(C_{10}H_9O_2)_2Ca$ + $2H_2O$, Kristalle aus W.; wird bei 120° wasserfrei. — 40 g dieses Salzes lieferten, in 9 Anteilen mit 120 g Natronkalk unter vermindertem Druck überhitzt, 15 g Rohdestillat, von welchem 0,5 g bis 120°, 0,9 g von 120—150°, 1,1 g von 150—180° u. 0,8 g von 180—200° übergingen, während ein beträchtlicher Rückstand hinterblieb, aus dem nur kleine Mengen gelblicher Blättchen vom F. 162° (wohl ein Anthracenderivat)

isoliert werden konnten. Die erwähnten 4 Fraktionen entfärbten in Sodalsg. sämtlich viel $KMnO_4$; die erste scheint *Benzol* zu enthalten; in der zweiten fand sich *Styrol*, in der dritten *Allylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. — Die letztgenannten beiden KW-stoffe können aus Phenyltrimethylen in ähnlicher Weise entstehen, wie Äthylen u. Propylen aus Trimethylen selbst. — *Nitrophenyltrimethylencarbonsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_4 \cdot COOH$, durch $^1/_2$-stdge. Einw. rauch. HNO_3 erhalten; Kristalle aus W.; F. 154°. — Wurde von $FeSO_4 + NH_3$ zur *Aminophenyltrimethylencarbonsäure* reduziert, deren Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}O_2N \cdot HCl$ (Nadeln aus A.), unscharf bei 173—185° schm. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal., dann in schwach saurer Lsg. ergab die Aminosäure *trans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure*, $C_5H_6O_4$; Kristalle aus Ä.; F. 175°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3782—86. 21/11. [3/11.] 1903. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) STELZNER.

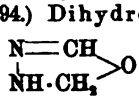
Ch. Moureu u. **M. Brachin**, *Über die Acetylenketone. Neue Methode zur Synthese der Isoxazole.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1262; C. **1903**. II. 122.) Die Acetylenketone, $R \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot R'$, reagieren mit den Hydrazinen unter B. von Hydrazonen, die sogleich durch molekulare Umlagerung und Ringschließung in Pyrazole übergehen. In analoger Weise verläuft die Einw. des Hydroxylamins. Es entsteht zunächst das Oxim, welches sodann unter Umlagerung und Ringschluß in das Isoxazol übergeht:

$$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot CH_3 + NH_2OH = C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 + H_2O,$$

$$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot \overline{C : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot O}.$$

3-Methyl-5-phenylisoxazol, aus Acetylphenylacetylen, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot CH_3$, weiße Blättchen aus PAe., F. 68°, Kp_{10}. 151—152°, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in k. konz. HCl. — *3-Äthyl-5-phenylisoxazol*, aus Propionylphenylacetylen, Kp_{18}. 157—158°, F. gegen −2°, D^{18}_0. 1,0766, l. in konz. HCl. *Propionylphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Propionylchlorid und Phenylacetylennatrium, Kp_{16}. 137 bis 138°, F. 8—10°, D^{22}_0. 1,0043. — *3-Propyl-5-phenylisoxazol*, aus Butyrylphenylacetylen, Kp_{18}. 168—169°, F. 5—10°, D^{16}_0. 1,0536, l. in konz. HCl. *Butyrylphenylacetylen*, aus Butyrylchlorid u. Phenylacetylennatrium, Kp_{18}. 148—150°, D^{22}_0. 0,9859. — *3,5-Diphenylisoxazol*, aus Benzoylphenylacetylen, weiße Blättchen aus A., beginnt im Kapillarröhrchen bei 142° zu schm., bei 170° Gas zu entwickeln und ist erst gegen 190° völlig geschmolzen; nach dem Wiedererstarren schm. der Körper zwischen 140 u. 146°; unl. in konz. HCl. — *3-Anisyl-5-phenylisoxazol*, aus Anisoylphenylacetylen, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_4OCH_3$, weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 128—129°, unl. in konz. HCl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 795—97. [16/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.* II. Abhandlung. (Vgl. Vf., J. pr. Chem. [2] **68**. 130; C. **1903**. II. 794.) Dihydrofuro-bb$_1$-diazole. Derivate des *Dihydrofuro-bb$_1$-diazols* nebenstehender Formel entstehen bei Einw. von Säurechloriden auf die Metallverbb. der Aldehyd-, bezw. Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide statt der erwarteten diacydilierten Hydrazone, aus denen durch Abspaltung der Aldehyd-, bezw. Ketongruppe die noch nicht dargestellten as. Diacidylhydrazide gewonnen werden sollten. Statt dieser wurden die s. erhalten, z. B. das *s. Dibenzoylhydrazin*, $C_6H_5CONH \cdot NHCOC_6H_5$, so daß die Rkk. entsprechend den Gleichungen a—d verlaufen:



a) $C_6H_5C(OAg) : N \cdot N : CHC_6H_5 + C_6H_5COCl = C_6H_5C(OAg) : N \cdot N(COC_6H_5)$
Benzalbenzhydrazidsilber

$$CH(C_6H_5)Cl = AgCl + C_6H_5C\begin{cases}N\cdot NCOC_6H_5\\ O\end{cases}CHC_6H_5$$

aa_1-Diphenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-bb_1-diazol.

b) $C_6H_5C(OAg):N\cdot N:CHC_6H_5 + CH_3COCl = C_6H_5C(OAg):N\cdot N(COCH_3)$
Benzalbenzhydrazidsilber

$$CH(C_6H_5)Cl = AgCl + C_6H_5C\begin{cases}N\cdot N(COCH_3)\\ O\end{cases}CHC_6H_5$$

aa_1-Diphenyl-b_1-acetyldihydrofuro-bb_1-diazol.

c) $CH_3C(AgO):N\cdot N:CH(C_6H_5) + CH_3COCl = CH_3C(OAg):N\cdot N(COCH_3)$
Benzalacethydrazidsilber

$$CH(C_6H_5)Cl = AgCl + CH_3C\begin{cases}N\cdot N(COCH_3)\\ O\end{cases}CHC_6H_5$$

a-Methyl-a_1-phenyl-b_1-acetyldihydrofuro-bb_1-diazol.

d) $C_6H_5C(OAg):N\cdot N:C(C_6H_5)_2 + C_6H_5COCl = C_6H_5C(OAg):N\cdot N(COC_6H_5)$
Benzophenonbenzhydrazidsilber

$$C(C_6H_5)_2Cl = AgCl + C_6H_5C\begin{cases}N\cdot N(COC_6H_5)\\ O\end{cases}C(C_6H_5)_2$$

aa_1-Triphenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-bb_1-diazol.

Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist darin zu erblicken, daſs bei Einw. von Benzoylchlorid auf Benzalacethydrazidsilber einerseits u. bei Einw. von Acetylchlorid auf Benzalbenzhydrazidsilber andererseits zwei verschiedene Verbb. von ähnlichem Aussehen und gleicher Molekularformel, aber verschiedenem F. (98°, bezw. 53°) der Formeln I. und II. erhalten wurden:

I. $CH_3C\begin{cases}N\cdot N(COC_6H_5)\\ O\end{cases}CHC_6H_5$ *a-Methyl-a_1-phenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-bb_1-diazol*

II. $C_6H_5C\begin{cases}N\cdot N(COCH_3)\\ O\end{cases}CHC_6H_5$ *aa_1-Diphenyl-b_1-acetyldihydrofuro-bb_1-diazol.*

Diese Derivate des Dihydrofurodiazols bilden feste, gut kristallisierte Verbb., ll. in A., wl. in Ä., die bei der Spaltung die entsprechenden *s. Diacidylhydrazine* liefern. So entstehen aus Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol *Dibenshydrazid* und *Benzaldehyd*, aus Diphenylacetyldihydrofurodiazol, bezw. Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazol *Acetbenshydrazid* und *Benzaldehyd*, aus Methylphenylacetyldihydrofurodiazol *Diacethydrazid* u. *Benzaldehyd*, u. endlich aus Triphenylbenzoyldihydrofurodiazol *Dibenshydrazid* und *Bensophenon*. Acetbenzhydrazid u. Diacethydrazid entstehen nur, wenn man die betreffenden Dihydrofurodiazole mit wenigen Tropfen verd. HCl in äth. Lsg. einige Tage stehen läſst. Beim Kochen mit verd. HCl entstehen statt ihrer *Benshydrazid*, bezw. *Hydrazinchlorhydrat*. Auch MINUNNI und SATTA (Gaz. chim. ital. **29**. II. 377; C. **1900**. I. 334) nehmen analog Anlagerung von Säurechloriden an Doppelbindungen zwischen N und C bei Derivaten des Hydrazins, z. B. bei Einw. von Benzoylchlorid auf Benzalazin, an. (J. pr. Chem. [2] **68**. 417—24. 12/11. 1903. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

A. Tamburello, *Über einige Derivate der Komensäure.* Den *Komensäurediäthylester*, $C_5H_2O_2(CO_2C_2H_5)(OC_2H_5)$, erhält man nach OLIVERI (Gaz. chim. ital. **30**. II. 16; C. **1900**. II. 635), indem man eine Lsg. des Monoäthylesters, in der berechneten Menge von verd. NH_3 gel., mittels der berechneten Menge $AgNO_3$ fällt und das so gewonnene, höchst unbeständige Ag-Salz, eine gelatinöse, hellgelbe M., mit überschüssigem C_2H_5J und A. in der Kälte schüttelt. Läſst man aber zu dem in

W. suspendierten Monoester konz. NH_3 tropfen, so verseift das NH_3 bereits in der Kälte den Ester, und auf Zusatz von $AgNO_3$ entsteht ein höchst lichtbeständiges, flockiges, gelber Ag-Salz, das weit beständiger z. B. beim Waschen ist als das Salz von OLIVERI. Mit C_2H_5J u. A. liefert es in der Kälte statt des Diäthylesters den *Äthylester* des *Komenamids*, $C_5H_2O_3(CONH_2)OC_2H_5$, aus A. weiße, glänzende Kristalle, F. 159—160°, unl. in Ä., Chlf., Bzl.; färbt sich in der Kälte gelb mit KOH und erleidet beim Kochen damit unter NH_3-Entw. die charakteristische Spaltung der Pyronverbb. — *Äthylamylkomensäureester*, $C_5H_2O_3(CO_2C_2H_5)OC_5H_{11}$, aus A. dicke, weiße Prismen, F. 79—80°, unl. in W., sll. in Aceton u. k. Ä. — *Äthylisopropylkomensäureester*, aus A. feine, weiße Nadeln, F. 123°, l. in Aceton. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 264—66. 10/11. [Juni] 1903. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und **A. Tamburello**, *Über ein angebliches Oxim der Mekonsäure.* V. MEYER u. dann ODERNHEIMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1061, 2081) beschrieben ein *Isonitrosoderivat* der *Mekonsäure* der Formel $C_4HO(C:NOH)(OH)(COOH)_2 + H_2O$. Nach den Angaben des letzteren erhielten Vff. auch ein Prod. von den gleichen Eigenschaften, aber einer anderen Zus., das sie als ein einfaches *mekonsaures Salz* des *Hydroxylamins* der Formel $C_7H_4O_7 \cdot NH_2OH + H_2O$ erkannten. Denn es reagiert wie jedes andere Salz des Hydroxylamins mit Aldehyden, z. B. mit *Piperonal* unter B. von Oximen, z. B. von Piperonaloxim, $C_8H_7O_3N$, es reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. $AgNO_3$. Auch entsteht es wie die übrigen wl. Salze durch Mischen k. wss. etwas konz. Lsgg. von Natriummekonat und Hydroxylaminchlorhydrat, ferner aus einer alkoh. Lsg. von Mekonsäure und einer wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat bei Ggw. von Natriumcarbonat, ja selbst die Entw. von freier HCl stört nicht die B. dieses Salzes nach ODERNHEIMER, da bekanntlich die Mekonsäure eine der stärksten SS. ist und hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit der Schwefelsäure nahe kommt. Die von ODERNHEIMER durch Fällen der wss. Lsg. mit den betreffenden Salzen erhaltenen Ca-, Ba-Salze seines angeblichen Isonitrosoderivats sind nur Gemische unkonstanter Zus., und bei ihrer Darst. bleibt der gesamte N in Lsg. als Hydroxylamin. Auch Rechenfehler sind offenbar ODERNHEIMER bei der Berechnung der analytischen Daten dieser Salze unterlaufen. Bei der Einw. von C_2H_5J auf das angebliche Ag-Salz gewannen Vff. auch nur entgegen ODERNHEIMER ein Gemisch von freier Mekonsäure und Diäthylmekonsäureester, F. 111°. Die noch zum Vergleich herangezogenen Ca- und Ba-Salze der *Mekonsäure* zeigten folgendes Verhalten: Ca-Salz, $C_7H_2O_7Ca + 4H_2O$. B. aus der mit verd. NH_3 genau neutralisierten wss. Lsg. der Mekonsäure durch Fällen mit $CaCl_2$. Flockiger gelblicher Nd., der bald ganz kristallinisch wird, sein Kristallw. etwas über 130° verliert und bei 150° sich ein wenig zers. Ba-Salz, $C_7H_2O_7Ba + 3H_2O$. Amorpher, flockiger, gelber Nd., bezw. lufttrocken ein gelbes Pulver, das bei 120° sein Kristallw. verliert und sich alsbald zers. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 233—39. 10/11. [Juni] 1903. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Physiologische Chemie.

F. Canzoneri und **F. Perciabosco**, *Über die Substanzen, welche das Öl in den Sesamsamen begleiten.* VILLAVECCHIA und FABRIS (Annali del Labor. chim. centr. delle Gabelle **3**. 13; C. **97**. II. 772) isolierten aus dem Sesamöl a) ein gelbliches *Öl*, das in hohem Grade die Furfurolrk. gab, b) das *Sesamin*, $C_{22}H_{24}O_6$, und c) einen Körper, den sie für einen *höheren A.* der Cholesterinreihe der Formel $C_{25}H_{44}O + H_2O$ hielten. Vff. gingen bei ihren Unterss. vom Sesamsamen selbst aus, den sie (50 kg) 7—8 Tage mit sd. 93°ig. A. am Rückflußkühler extrahierten und dann nach Ab-

dampfen des A. wiederholt mit Ä. und PAe. behandelten, bezw. zuvor noch mit alkoh. Lauge verseiften. Der gröfsere Teil des *Sesamins* blieb dabei im alkoh. Rückstand, während der höhere A. zugleich mit einem neu aufgefundenen *Körper* X in den PAe. etc. überging. Diese letztere Verb., die leicht sich in einen gummiartigen Zustand umwandelt, findet sich noch von geringen Mengen eines anderen Körpers, einem gelben *Öl* von stark aromatischem Geruch, mit H_2O-Dämpfen flüchtig, begleitet, das vielleicht ein Umwandlungsprod. desselben darstellt. Der Körper X bildet breite Tafeln der Zus. C 66,62 und H 5,89%, F. 91—92°, l. in A., Ä., Chlf., und geht bei Einw. von HCl in zwei neue *Verbb.* über: a) in ein rotes *Öl*, das besonders stark die Furfurolrk gibt, ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. sofort reduziert, ll. in A. und Ä., unl. in PAe. ist und an der Luft in ein *Prod.*, aus A. glänzende Blättchen, F. 185—186°, übergeht, das nicht mehr die Furfurolrk. zeigt, sowie b) in eine harzartige *Masse*, die nicht mehr die Furfurolrk. gibt. Das rote Öl ist wahrscheinlich der Träger der BAUDOUINschen Rk. VILLAVECCHIA und FABRIS sind offenbar sogleich zu diesem Öl statt zu der Verb. X gelangt, weil sie einmal vom Sesamöl selbst ausgingen und ferner verd. HCl verwandten. Entgegen diesen Forschern nehmen Vff. für den angeblichen *höheren A.* nach der Analyse und nach seinem Verhalten die Formel $C_{26}H_{44}O + {}^1/_2H_2O$ an, und sollen weitere Mitteilungen folgen. — Vff. haben ferner beobachtet, dafs, wenn man das von Furfurol bereits rot gefärbte Gemisch von Sesamöl und HCl, D. 1,18, mit Ä. (3 Vol.) 2—3 Minuten durchschüttelt, die Färbung verschwindet. Das von CANZONERI (Gaz. chim. ital. **27**. II. 1; C. **97**. II. 782) beobachtete anormale Verhalten alter Sesamöle bei der BAUDOUINschen Rk. ist so zu erklären, dafs die Verb. X beim Erhitzen mit HCl dieser eine Grünfärbung verleiht, die auch entsteht, wenn man die alkoh. Lsgg. des roten Öls oder auch der anderen Oxydationsprodd. von X mit HCl behandelt. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 253—60. 10/11. [Juli.] 1903. Bari. Chem. Lab.) ROTH-Breslau.

Fr. Weis, *Über die Beziehung zwischen der Lichtintensität und der Assimilationsenergie bei den verschiedenen biologischen Typen angehörenden Pflanzen.* Vf. bezweckte mit seinen Verss., 1. unter gleichen Versuchsbedingungen einen zahlenmäfsigen Ausdruck für die spezifische Assimilationsenergie von Pflanzen zu finden, die in Bezug auf ihr Lichtbedürfnis verschiedenen biologischen Typen angehören, und 2. die Assimilationsenergie bei ein und derselben Pflanze zu bestimmen, die verschiedenen Lichtstärken ausgesetzt wird. Es stellte sich heraus, dafs von den drei für die Unterss. verwendeten Pflanzen — Marchantia polymorpha (Thallus), Polypodium vulgare, Oenothera biennis (Blätter) — letztere eine ausgeprägte Sonnenpflanze ist, die im direkten Sonnenlicht und bei einer der Assimilation günstigen Temperatur etwa dreimal soviel CO_2 assimiliert, als im diffusen Licht. Polypodium vulgare assimiliert im diffusen Licht dagegen etwas stärker als im direkten Sonnenlicht und beträchtlich energischer als Oenothera. Marchantia polymorpha schliefslich steht in der Mitte zwischen den beiden genannten Pflanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 801—4. [16/11.*] 1903.) DÜSTERBEHN.

Alex. Hébert u. **E. Charabot**, *Einfluſs der Natur der äuſseren Umgebung auf die organische Zusammensetzung der Pflanze.* Die von den Vff. vor einiger Zeit ausgeführten Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 160. 1009. 1678; C **1903**. I. 528. 1230; II. 452) gaben ihnen Gelegenheit, den Einfluſs der Mineralsalze des Bodens auf die organ. Zus. der Pflanzen zu studieren und so die bisher auf die Mineralbestandteile beschränkt gebliebenen Unterss. (vergl. HÉBERT und TRUFFAUT, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1212; **126**. 1831; C. **96**. II. 197; **98**. II. 502) zu vervollständigen. Als Untersuchungsmaterial dienten die l. c. erwähnten Pfefferminzpflanzen; bestimmt wurde der Gehalt an C, H, N u. O, letzterer aus der Differenz. Vff. be-

stätigen zunächst die bereits bekannte Tatsache, daſs die frischen und darauf getrockneten Pflanzen im jungen Zustande mehr W., Asche und N-Substanz (in %) enthalten, als in der Zeit nahe der Reife. Sie konstatieren weiter, daſs bei den ausgereiften, getrockneten Pflanzen der Gehalt an Asche, organischer Substanz u. deren Bestandteilen (C, H, N, O) ziemlich derselbe ist, gleichviel welches Salz dem Boden zugesetzt wird. Das Gleiche gilt auch für den Gehalt an C, H und O zu Beginn der Vegetation; der N macht insofern eine Ausnahme, als er sich in den jungen Pflanzen in gröſserer Menge vorfindet. Während demnach die elementare Zus. der in einem durch verschiedenartige Zusätze gedüngten Boden kultivierten Pflanzen nahezu gleich ist, bestehen in den absoluten Mengen der Pflanzensubstanz und ihrer Bestandteile sehr groſse Unterschiede. Im allgemeinen übt der Zusatz eines Salzes zum Boden einen günstigen Einfluſs aus, und in fast allen Fällen wirken diese Salze als Dünger, jedoch zeigen die erhaltenen Resultate einige Unregelmäſsigkeiten. So verminderte Ammoniumnitrat, welches gewöhnlich günstig wirkt, stark den Ertrag, sei es, daſs der Zusatz zu groſs, oder daſs das Salz den Pflanzen schädlich war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 799—801. [16/11.*] 1903.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Höber, *Über die Hydroxylionen des Blutes. II. Mitteilung.* (Vgl. PFLÜGERs Arch. **81**. 522; C. **1900**. II. 770.) Die früher angewendete elektrochemische Methode zur Bestimmung des Hydroxylionengehaltes des Blutes hatte den Fehler, daſs bei dem andauernden Durchleiten von H_2 die CO_2 des Blutes entfernt und dadurch eine künstliche Veränderung im Hydroxylionengehalte bewirkt wurde. Diesem Fehler wird bei den nunmehrigen Verss. durch gleichzeitige Durchleitung von H_2 und CO_2 begegnet und somit die Möglichkeit erhalten, den Hydroxylionengehalt bei wechselnden CO_2-Spannungen zu untersuchen. Vorverss. ergaben, daſs selbst groſse Beimengungen von CO_2 (bis zu 83%) zum H_2 sich elektrochemisch indifferent verhalten; die platinierten Platinelektroden verhalten sich hierbei wie reine H_2-Elektroden unter vermindertem Drucke. Bezüglich des angewendeten Apparates und Ausführung der Verss. vgl. das Original. Als Resultate ergeben sich: Untersucht man die elektromotorische Kraft von Ketten des Typus $H_2 + CO_2$ | HCl | defibriniertes Säugetierblut | $H_2 + CO_2$ bei wechselnden Verhältnissen von H_2 und CO_2, so lassen sich für den Hydroxylionengehalt des Blutes folgende Werte berechnen: bei 0 Atmosphären CO_2-Druck ungefähr $40 \cdot 10^{-7}$, bei 0,6 Atmosphären $0{,}2 \cdot 10^{-7}$, bei physiolosischen Drucken, also 0,028—0,054 Atmosphären, 2—$0{,}7 \cdot 10^{-7}$ Gramm-Ion. Der OH^--Gehalt des defibrinierten Rinderblutes sinkt demnach mit Steigerung der CO_2-Spannung; besonders die ersten Mengen der CO_2 (beim Übergange von reinem H_2 auf ein Gemenge von 98,4 Vol.-% H_2 und 1,6 Vol.-% CO_2) bewirken ein enormes Fallen des OH^--Gehaltes, von $40 \cdot 10^{-7}$ auf $2{,}04 \cdot 10^{-7}$. Da der OH^--Gehalt in reinem W. etwa $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ beträgt, so ergibt sich ferner, daſs defibriniertes Rinderblut bei physiologischem CO_2-Gehalt eine annähernd neutrale Fl. ist. Der OH^--Gehalt im Blute vom Hund, Hammel, Schwein und Kaninchen stimmt ziemlich genau mit dem im Rinderblut überein. Der Hydroxylionengehalt in defibriniertem Blut von der CO_2-Spannung des arteriellen Blutes ist bis doppelt so groſs wie der Gehalt bei der Spannung des venösen Blutes. Ungeronnenes Blut hat genau dieselbe Rk. wie defibriniertes Blut. Blut enthält etwas mehr OH^--Ionen als Serum von der gleichen CO_2-Spannung; die Differenz ist um so gröſser, je gröſser die CO_2-Spannung ist. Das Zustandekommen der Differenz läſst sich durch KÖPPEs und HAMBURGERs Annahme eines Austausches von HCO_3 und Cl-Ionen zwischen Blutkörperchen und Serum deuten. (PFLÜGERs Arch. **99**. 572—93. 11/11. 1903. Zürich. Physiol. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Rahel Hirsch, *Über die glykolytische Wirkung der Leber.* Verfasserin konnte

konstatieren, daſs Lebergewebe die Fähigkeit besitzt, zugefügten Traubenzucker weitgehend chemisch zu verändern. Die Abnahme der Glucose tritt dabei langsam ein u. erreicht selbst bei mehrmonatlicher Digestion nur eine Höhe von 20—30% im Durchschnitt. Pankreasgewebe, dem nach UMBERs eingehenden Unterss. per se keine zuckerzerstörende Wirkung zukommt, fördert die glykolytische Kraft der Leber erheblich. Bei kombinierter Organwirkung werden bereits in einer Woche 60—80% von zugefügter Glucose zerstört; welche Prodd. aus dem Zucker dabei gebildet werden, ist unbekannt. Unter allem Vorbehalt entwickelt Verfasserin auf Grund ihrer Experimente folgende Vorstellung von der Rolle des Pankreas u. der Leber bei der Glykolyse im Tierkörper: Die Leber vermag ihr zuströmenden Zucker zu verändern, doch ist diese Fähigkeit von einem ihr vom Pankreas gelieferten Proferment oder Kinase abhängig. Frisch nach dem Tode entnommene Leber enthält noch etwas von dem aus Pankreas stammenden Agens und besitzt dadurch noch eine gewisse glykolytische Kraft, die sich nach der Lag. aus der Verb. mit Pankreas nach einiger Zeit erschöpft, durch Zusatz von Pankreasgewebe aber bestehen bleibt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. IV. 535—42. Straſsburg i/E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

Christian Seifert und **William J. Gies**, *Über die Verbreitung des Osseomukoids.* Das Osseomukoid wurde in den gröſseren Knochen folgender Tiere gefunden, der Säugetiere: Mensch, Kaninchen, Seehund, Katze, Hund, schwarzer Bär, Ochse, Schaf, Rotwild, Renntier, Schwein, Tapir, Känguruh; der Vögel: Specht, Seemöve, Rebhuhn, Huhn, Truthahn, Habicht, Blaureiher, Strandschnepfe, Flamingo, Strauſs; der Reptilien: Alligator, Schildkröte; der Fische: Kabeljau (in den Kopfknochen). Das Osseomukoid ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach ein normaler Bestandteil aller Knochen. (Amer. Journ. of Phys. **10**. 146—48. 2/11. 1903. New-York. Lab. of Physiol. Chem. of Columbia Univ.) KRÜGER.

Julius Stoklasa, *Beiträge zur Kenntnis der aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten gärungserregenden Enzyme.* Die Mitteilung des Vfs. ist vorwiegend polemischen Inhalts u. richtet sich gegen die Arbeit von COHNHEIM (Ztschr. physiol. Ch. **39**. 336; C. **1903**. II. 800); im Hinweis auf frühere Publikationen (vgl. C. **1903**. I. 725 u. 846) betont Vf., daſs ihm zuerst der Nachweis eines nach Art der Zymase wirkenden glykolytischen Enzyms in Tierorganen, Pflanzen und Bakterien gelungen sei. Dieses Enzym soll in jeglicher Zelle tätig sein, so daſs es des Zusammenwirkens zweier Organe nicht bedarf; COHNHEIMs gegenteilige Behauptung soll auf Versuchsfehlern beruhen. Schlieſslich verwahrt sich Vf. gegen COHNHEIMs Schluſs, daſs allein Bakterientätigkeit die glykolytische Wirkung der Enzyme vorgetäuscht habe. (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 465—77. 21/11. [28/10.] 1903. Prag. Physiolog.-Chem. Vers.-Stat. der böhm. techn. Hochsch.) NEUBERG.

Eugen Simaček, *Ein Beitrag zu Cohnheims „Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas"; zugleich eine Gegenkritik.* Vf. wendet sich bezüglich derselben Punkte wie STOKLASA (s. die vorherg. Mitteil.) gegen die Erörterungen von COHNHEIM (vgl. C. **1903**. II. 808). Insbesondere wird der Nachweis geführt, daſs Bacillus coli comm., der auf Kohlehydratlsgg. vortrefflich gedeiht, nie Erscheinungen eines glykolytischen Vorganges vortäuscht. Vf. betont besonders, daſs COHNHEIM bei Benutzung eines gröſseren Quantums Preſssaft von Pankreasdrüsen durch dieses Organ allein Glykolyse hätte erzielen können. (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 477—85. 21/11. [8/11.] 1903. Prag. Physiolog.-Chem. Vers.-Stat. der böhm. techn. Hochsch.) NEUBERG.

P. B. Hawk, *Über die seitlichen Verhältnisse des Eiweiſsstoffwechsels.* Die Verss.

wurden an zwei Männern über einen Zeitraum von neun Tagen ausgeführt; sie erhielten täglich 14,86 g N mit der Nahrung und am fünften Tage zum Frühstück ein Plus von 10,14 g N. Die normale Kurve für die N-Ausscheidung zeigte bei beiden Personen zwei Maxima an jedem Tage. Am Tage der Extraeingabe von Eiweifs war nur ein Maximum zu bemerken, welches am zweiten, bezw. dritten folgenden Tage wieder von einem zweifachen Maximum abgelöst wurde. Das Minimum der N-Ausscheidung findet während der Nacht statt. Nach vermehrter N-Einfuhr beginnt sofort ein starkes Steigen der N-Ausscheidung, welche in der 6.—9. Stunde, bezw. in der 9.—12. Stunde ihr Maximum erreicht, um dann innerhalb weniger Stunden wieder auf die Norm zu fallen. Die S-Ausscheidung folgt im allgemeinen der N-Ausscheidung; auch hier ist mehr oder weniger deutlich ein tägliches doppeltes Maximum festzustellen. Die S-Ausscheidung ist am geringsten während der Nacht oder in den ersten Stunden des Tages. Nach erhöhter Eiweifseinfuhr begann die S-Ausscheidung bei der einen Person sofort zu steigen, bei der anderen erst nach drei Stunden; das Maximum wurde in der 6.—9. Stunde erreicht und nach 24 Stunden von dem Normalwerte abgelöst. Die normale P-Ausscheidung zeigte bei dem einen Subjekte ein tägliches Maximum, bei dem anderen Neigung zur Bildung zweier Maxima. Die geringste P-Ausscheidung fand während der ersten Stunden des Tages statt. Nach erhöhter Eiweifszufuhr trat das Maximum der vermehrten P-Ausscheidung in der 3.—6., bezw. 6—9. Stunde ein; der normale Wert wurde in den ersten Stunden des nächsten Tages wieder erreicht. Das Verhältnis von Urin-N zum Verbrennungswert der im Urin enthaltenen Stoffe war an dem Tage der erhöhten Eiweifseingabe etwas niedriger als an den Normaltagen. Das Verhältnis von N zu SO_3 war an dem dem Versuchstage folgenden Tage am niedrigsten, was darauf hindeutet, dafs die S-Ausfuhr ihren Normalwert später wie die N-Ausscheidung erreicht. Bemerkenswert ist, dafs, obwohl beide Personen bei gleicher konstitutioneller Beschaffenheit und gleicher Arbeitsleistung dieselbe Flüssigkeitsmenge zu sich nahmen, die Urinausscheidung beider im Verhältnis von 100 : 60 stand. (Amer. Journ. of Phys. **10**. 115—45. 2/11. 1903. Chem. Lab. of the Wesleyan Univ.) KRÜGER.

John Bruce Mac Callum, *Einwirkung von Purgativsalzen auf Kaninchen und die Gegenwirkung durch Calcium.* Die Wirkung der Purgative, und zwar des $BaCl_2$, $MgSO_4$, NaF, Na_2SO_4 und der Natriumsalze der Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure, wird bei Kaninchen studiert, denen nach subkutaner Injektion von 5 ccm 1%ig. Morphinlsg. die Därme freigelegt werden. Die Salze üben dieselbe Wirkung aus, ob sie stomakal, intestinal, subkutan oder intravenös beigebracht werden; nur hängt von der Art der Injektion die Stärke der Wirkung und Beginn der Rk. ab. So genügen bei intravenöser Injektion (in die Vena jugul.) 1—2 ccm einer $^1/_8$-m. ($^1/_8$-grammmolekularen) Natriumcitratlsg. zur Erzeugung desselben Effektes, wie 5—10 ccm derselben Lsg. bei stomakal-intestinaler oder 10 ccm bei subkutaner Injektion; im ersten Falle beginnt aufserdem die erhöhte Peristaltik nach 2—3 Minuten, in den letzteren Fällen erst nach 10—15 Minuten. Mit der erhöhten Peristaltik geht stets eine vermehrte Sekretion einer gelben, klaren Fl. in das Darmlumen einher, bisweilen auch vermehrte Speichel- und Urinausscheidung. Das wirksamste der Purgative ist $BaCl_2$; dann folgen Natriumcitrat, NaF, Na_2SO_4, Natriumtartrat, Natriumoxalat und als schwächstes Natriumphosphat.. Calciumchlorid hebt die durch die genannten Purgative hervorgerufene Peristaltik vollständig auf. — Die Purgative wirken nicht vom Darme aus, sondern erst, nachdem sie vom Blute resorbiert sind, und zwar durch Reizung der Nerven und Muskeln des Darmes. (Amer. Journ. of Phys. **10**. 101—10. 2/11. 1903. California. SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

Analytische Chemie.

J. E. Root, *Elektrochemische Analyse und die Spannungsreihe.* Eine elektrolytische Trennung zweier Metalle ist möglich, wenn die Zersetzungsspannung beider merklich (um ca. 0,2 Volt) differiert u. keine Abscheidung beider als einzige Phase (Legierung) erfolgen kann. Die hierbei gangbaren Wege sind die Trennung mit konstantem Potential (theoretisch einfacher) und mit konstantem Strom (praktisch bequemer). Das 2. Verf. kann da angewendet werden, wenn zwischen den beiden Zersetzungsspannungen die eines vorhandenen Ions liegt, welches ein flüchtiges Gas oder eine l. Verb. ergibt; praktisch handelt es sich fast immer um H-Abscheidung. — Anstatt die Zersetzungsspannungen selbst zu messen, hat Vf. für eine große Zahl analytischer Mischungen die Kurven: Spannung-Stromstärke aufgenommen. Verwendet wurden immer dieselben Pt-Elektroden in konstanter Entfernung (1 cm) voneinander (CLASSENsche Pt-Schale und Scheibenelektrode). Auf Grund der bei 20 und 60° ausgeführten und in Tabellen mitgeteilten Messungen lassen sich als Ergänzung zu der NEUMANNschen Reihe für Sulfate, Chloride und Nitrate Spannungsreihen der Metalle in verschiedenen Lsgg. aufstellen, deren wichtigste unten folgen. Die Werte für Zn sind nicht durchweg vergleichbar, weil sie teilweise mit Cu-Kathoden erhalten wurden. Das Zeichen $>$ vor einer Zahl bedeutet, daß selbst bei dieser Spannung noch keine Abscheidung des betreffenden Metalls beobachtet wurde:

$^1/_4$-n. KCN + 0,2 g Metall pro 200 ccm				Oxalsaure Lsg. + 0,1 g Metall pro 175 ccm; 60°		Phosphorsaure Lsg.; 6 ccm H_3PO_4 + 0,1 g Metall pro 130 ccm; 60°			
20°		60°							
Ag	2,04	Ag	1,8	Hg	0,65	Ag	1,3	Zn	2,7 (Cu)
Hg	2,2	Hg	2,0	Cu	1,0	Hg	1,3	Zn	3,4 (Pt)
Bi	2,5	H	2,5	Bi	1,15	Cu	1,6	Co	2,9
H	2,74	Cu	2,6	Sb	1,2	Bi	1,9	Ni	$>$3,5
Cd	2,8	Cd	2,8	H	1,45	Sb	2,1	Sn	$>$3,5
Zn	$>$4,5	Zn	$>$4,1	Pb	1,55	Pb	2,2		
Ni	$>$4,2	Ni	$>$3,5	Cd	1,8	H	2,25		
Cu	$>$4,4			Ni, Co und Fe	1,9	Cd	2,4		
				Sn	2,1				

Ammoniakal. Tartratlsg. + 0,1 g Metall pro 170 ccm; 60°						5 g KNa-Tartrat + 25 ccm NaOH (D. 1,28) + 0,1 g Metall pro 150 ccm; 20°			
Ag	1,0	Cu	1,65	Zn	2,3 (Cu)	Zn	1,7 (Pt)	H	2,0
Hg	1,2	H	1,9	Ni	2,3	Cu	1,75	Bi u. Sb	2,0
Pb	1,3	Co	2,0	Sn	$>$4,8	Co	1,75	Sn	$>$3,0
Bi	1,3	Cd	2,1			Pb	2,0	Ni	$>$2,8

Bei der Zusammenstellung der üblichen Trennungsmethoden ergibt sich, daß sie fast alle Trennungen bei konstantem Strom sind, u. daß nur in einigen Fällen die analytische Methode mit den Messungen im Widerspruch steht. Von Einzelheiten ist noch zu bemerken: Es ist unnötig, einer phosphorsauren Lsg. besonders Na-Phosphat zuzufügen. Die Zersetzungsspannung von H wird bei Ggw. von Cd-Salz um 0,8 Volt erhöht. Ni u. Co lassen sich aus einer alkal. Tartratlsg. trennen. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 428—65. Juni. 1903. Cornell Univ.) MITTASCH.

Stanley Benedict u. **J. F. Snell**, *Eine Methode zur Bestimmung von Chloriden, Bromiden und Jodiden.* Die quantitative Trennung von Chloriden, Bromiden und Jodiden (betreffs des qualitativen Nachweises mittels KJO_3 vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 809; C. **1903**. II. 849) läfst sich in der folgenden Weise bewerkstelligen. Es werden bestimmt: 1. der Gesamthalogengehalt, 2. J und 3. Cl. Br wird durch Differenz ermittelt. Die Best. des Gesamthalogengehaltes geschieht mittels einer der üblichen gravimetrischen oder volumetrischen Methoden. Zur Best. des Jods wird eine nicht mehr als 0,5 g J und 0,15 g Cl enthaltende Menge Substanz in einem mit Glasstopfen versehenen 100 ccm-Cylinder in ca. 50 ccm W. gelöst. Dann wird ca. doppelt soviel neutrale KJO_3-Lsg., als nötig ist, um mit der vorhandenen Menge Br + J zu reagieren, hinzugefügt, das Gemisch mit 4—5 ccm 5-n. (30%) Essigsäure versetzt und mit 30—40 ccm CS_2 geschüttelt, bis alles in Freiheit gesetzte Jod von dem letzteren aufgenommen worden ist. Die wss. Fl. wird durch ein feuchtes Filter von der CS_2-Lsg. abfiltriert und die letztere auf dem Filter mit k. W. gut ausgewaschen. Dann wird die CS_2-Lsg. nach Durchbohrung des Filters in ein Becherglas fliefsen gelassen u. mit 20—25 ccm 75%igem A. bedeckt. Am Filter haften gebliebene Anteile werden mittels 75%igem A. in das Becherglas gespült. Das Jod wird nun unter beständigem Rühren mit Natriumthiosulfat titriert. Die Anwendung von Stärke als Indikator ist unnötig. Zur Best. des Chlors werden das wss. Filtrat und die Waschwässer der CS_2-Lsg. mit 5 ccm 5-n. HNO_3 (D. 1,18) behandelt und im bedeckten Becherglas gekocht, bis das in Freiheit gesetzte Br entfernt, u. die Fl. farblos geworden ist. Hierauf wird das überschüssige KJO_3 durch wenig mehr als die nötige Menge KJ zerlegt, und die Lsg. wieder gekocht, bis sie farblos geworden ist. Wenn nach 10—15 Minuten langem Kochen die Färbung nicht vollkommen verschwunden ist, werden noch 2—3 ccm HNO_3 zugefügt. 1—2 Minuten nach vollkommener Entfärbung wird die Lsg. von der Flamme entfernt und nach dem Abkühlen mit Na_2CO_3 neutralisiert. Um eine genaue Neutralisierung zu sichern, wird zunächst etwas $CaCO_3$ und dann Sodalsg. zugefügt, bis sich gerade ein Nd. bildet. Das Chlor wird dann durch Titration mittels $AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator titriert.

Die Differenzen zwischen angewandter u. gefundener Menge betragen bei den 12 Beleganalysen mit 2 Ausnahmen (0,6 u. 0,9 mg) nicht mehr als 0,3 mg. Die angewandten Mengen betrugen: KJ 0,1710—0,0057 g, KBr 0,3815—0,0064 g u. NaCl 0,1518—0,0063 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1138—41. [3/9.] 1903.) Chem. Lab. of the Univ. of Cincinnati.) ALEXANDER.

B. J. Bruining, *Der Nachweis von Jodsäure in Salpetersäure.* Hierzu empfiehlt die holländische Pharmakopöe die Anwendung von H_2S; da indes bereits ein geringer Überschufs des letzteren das Ausbleiben der Rk. zur Folge hat, so ist es zweckmäfsiger, Ferrosulfat zu verwenden. Versetzt man die zuvor in geeigneter Weise verd. Salpetersäure (1 ccm HNO_3 mit 7 ccm W.) mit nicht zu wenig Ferrosulfat (2—3 g auf 1 ccm HNO_3) und kocht, bis die schwarze Farbe in gelb übergegangen ist, so wird etwa vorhandene Jodsäure reduziert, und das hierbei abgeschiedene J kann mit Chlf. ausgeschüttelt werden. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 969—70. 14/11. 1903. Utrecht. Pharm.-Lab.) HENLE.

W. A. Blunt, *Eine Reaktion der Nitrite.* Bei der Prüfung einer Wasserprobe auf Eisen mit Ferrocyankalium entstand sofort eine harngelbe Farbe. Als Ursache dieser Rk. wurden Nitrite festgestellt, welche Ferrocyanide sofort zu Ferricyaniden oxydieren. Die Rk. kann zu einem empfindlichen qualitativen Nachweis von Nitriten dienen. (The Analyst **28**. 313. Nov. 1903.) WOY.

William Thomson, *Weitere Versuche zum Nachweis und zur annähernden Bestimmung geringer Arsenmengen in Malz, Bier und Futtermitteln.* (Vergl. Chem. News **86**. 179; C. **1902**. II. 1274.) Durch die Kommission wurde empfohlen, bei der MARSHschen Probe über die zur Erhitzung kommende Stelle des Glasrohres eine Rolle mit Kupfergaze zu schieben. Vf. hat jedoch gefunden, dafs hierdurch die B. des Arsenspiegels direkt gestört wird, bei freier Erhitzung des Rohres wird er schärfer. Entgegen einer Angabe von MENDELEJEFF, dafs die Zers. von AsH_3 schon bei 200° erfolge, konnte Vf. bei diesbezüglichen Verss. bis 393° noch keine Spiegelb. wahrnehmen. Es ist sogar eine sehr starke Erhitzung des Glasrohres nötig, um AsH_3 zur vollständigen Zers. zu bringen. Die Temperatur des ausgezogenen Röhrchenteiles, an dem der Spiegel sich absetzen soll, ist auch von erheblicher Bedeutung. Bei 100° erfolgte noch keine Ringb., bei 50° setzte sich der Spiegel unscharf und an mehreren Stellen ab. Bei 15° trat eine engbegrenzte scharfe Ringb. ein. Vf. legt deshalb über die Stelle, an der er die Ringb. haben will, einen Streifen Filterpapier, auf welchen er k. W. tropfen läfst. Um die Ringb. stets auf Teilen des Röhrchens von bestimmter innerer Weite zu erhalten, führt Vf. ein konisches Eisenstäbchen in das Rohr ein und schiebt den Kühlungsstreifen bis an die Stelle des gewünschten Durchmessers vor.

Der Spiegel sieht entweder schwarz oder bräunlich metallisch aus. Die Kommission glaubte, diese Verschiedenheit auf Einw. einer Beimischung von Sauerstoff oder Luft zum entwickelten Wasserstoff zurückführen zu sollen. Der schwarze Beschlag entsteht jedoch immer dann, wenn durch Überhitzung schon abgesetztes Arsen nochmals verflüchtigt wird. Durch Erwärmen kann man den bräunlich metallischen Spiegel leicht weiterhin als schwarzen Beschlag wieder erhalten. Ersterer ist kristallinisch, der zweite amorph. Die Vermutung, die schwarze Form schlösse Gase ein, hat sich nicht bestätigt. Für die quantitative Schätzung der Spiegel ist die braune Form die geeignetere. Vf. mufs seine frühere Mitteilung, er habe ein Schwächerwerden der Arsenspiegel nach längerer Lagerung an Licht nicht beobachtet, dahin abändern, dafs eine solche Abschwächung tatsächlich eintritt, wie sich aus dem Vergleich der abgedruckten Photographien einer Reihe von Arsenspiegeln ergibt. Während aber in einer Atmosphäre von Luft oder Stickstoff bei Belichtung braune und schwarze Ringe gleichmäfsig schwächer werden, wird in H- oder CO_2-Atmosphäre nur der schwarze Spiegel schwächer. Vf. ist nunmehr imstande, 1 Teil Arsen in 140 Millionen Teilen Fl. nachzuweisen. (Chem. News **88**. 228—31. 6/11. 1903.) WOY.

E. Leduc, *Eine einfache Schnellmethode zur Unterscheidung von fettem und hydraulischem Ätzkalk.* Das Verf. beruht auf der Annahme, dafs in hydraulischem Kalk weniger als 40% durch Zuckerlsg. ausziehbares CaO vorhanden sind und soll hauptsächlich zur Unterscheidung beider Kalksorten bei der Zollabfertigung dienen. Man verreibt 1 g Substanz mit 2—3 ccm einer 10%ig. Zuckerlsg., spült in ein 100 ccm Kölbchen über, füllt mit W. zur Marke, schüttelt ¼ Stunde und filtriert durch ein Faltenfilter. 25 ccm des Filtrats werden mit 40 ccm einer H_2SO_4, die im Liter genau 4,373 freie H_2SO_4 enthält, und einigen Tropfen Lakmustinktur geschüttelt. Bleibt die Fl. rot, so ist der Kalk als hydraulischer zu betrachten. Zur Erleichterung hat Vf. einen zweimal gekröpften verschliefsbaren Schüttelcylinder angefertigt, der bis zur unteren Marke mit dem Filtrate, bis zur oberen mit der H_2SO_4-Lsg. aufgefüllt wird. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 411—12. 15/11. 1903.) WOY.

G. Urbain und **H. Lacombe**, *Über eine scharfe Trennung in der Reihe der seltenen Erden.* Die Trennung der seltenen Erden wird zur Zeit durch fraktionierte Kristallisation von Doppelsalzen bewerkstelligt. Diesem Verfahren haftet

der Nachteil an, daſs stets Mittelfraktionen erhalten werden, die wohl verringert, aber nicht völlig beseitigt werden können. Dieses Ziel läſst sich nun erreichen, wenn ein gewöhnliches Element, das von den seltenen Erden leicht getrennt werden kann, in Form eines mit diesen isomorphen Salzes zugegen ist, und wenn ferner dieses Salz in Bezug auf Löslichkeit sich zwischen die beiden zu trennenden seltenen Erden einreiht. Für diesen Zweck hat sich der Isomorphismus des Magnesiumwismutnitrats (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 568; C. **1903**. II. 1108) mit den Doppelnitraten des Mg und der seltenen Erden als sehr wertvoll erwiesen. So gelang es den Vff., nach Zusatz einer gewissen Menge von Magnesiumwismutnitrat zu den Magnesiumdoppelnitraten der Samarium-Gadoliniumgruppe die seltenen Erden durch fraktionierte Kristallisation rasch und vollständig zu trennen, wobei sich das Bi als trennendes Metall zwischen die beiden Erden schiebt (C. r. **137**. 792—94. [16/11.* 1903].) DÜSTERBEHN.

Burt Laws Hartwell, *Das Verhalten des Cers, Lanthans, Neodyms, Praseodyms, Thoriums und Zirkons gegen organische Basen.* In der Absicht, eine Methode zur Trennung von Thorium u. Zirkon voneinander oder von Cer, Lanthan, Neodym u. Praseodym zu finden, hat Vf. das Verhalten einer groſsen Anzahl organ. Basen gegen diese Elemente untersucht. Die von JEFFERSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 540; C. **1902**. II. 478) angewandten Basen wurden zumeist nicht berücksichtigt. Die Salzlsg. wurde in der Regel in kleinen Quantitäten der Lsg. einer reichlichen Menge der betreffenden Base in einem Gemisch aus A. und W. zugesetzt. Die Konzentration des wss. A. wurde je nach der Löslichkeit der Base verschieden gewählt, wobei berücksichtigt werden muſste, daſs Thor- und Zirkonnitratlsgg. durch A. von bestimmter Stärke gefällt werden.

I. Basen, durch welche keines der sechs Elemente aus seinen Lsgg. gefällt wird: Benzylanilin, Dimethylnitrosamin, Dipropylnitrosamin, o-, m-, p-Nitranilin-, p-Nitrophenylhydrazin, o-Chloranilin, Piperidin, Succinimid, Tetranitromethylanilin.

II. Basen, welche mit den Salzlsgg. aller sechs Elemente Fällungen geben: Äthylamin, Äthylendiamin, Allylamin, Amylamin, Benzylmethylamin, Bornylamin, n-Butylamin, i-Butylamin, Camphylamin, Diäthylamin, Diamylamin, Dibenzylamin, Di-i-butylamin, Di-n-butylamin, Dimethylamin, Dipropylamin, Heptylamin, Hexylamin, Methylamin, Neurin, Propylamin, Propylendiamin, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Tetramethylammoniumhydroxyd, Triäthylamin, Tri-i-butylamin, Trimethylamin, Triproylamin.

III. Basen, welche nur Thorium und Zirkon fällen: Benzidin, m- und p-Bromanilin, p-Bromphenylhydrazin, p-Chloranilin, Isochinolin, α-Pikolin, p-Toluidin, m-Toluylendiamin, Tribenzylamin.

IV. Basen, welche für quantitative Trennungen am besten geeignet erschienen: Äthylanilin, m-Chloranilin, Diäthylanilin, Hexamethylentetramin, Methylanilin, α- u. β-Naphtylamin, Tetrahydrochinolin, m-Toluidin, o- u. p-Xylidin.

m-Chloranilin fällt Zirkonsalze schon in der Kälte, Thorsalze nur beim Erwärmen quantitativ aus, doch werden aus Gemischen beide Elemente schon in der Kälte vollständig ausgefällt. Ähnlich verhalten sich Hexamethylentetramin, α- und β-Naphtylamin, m-Bromanilin u. p-Bromphenylhydrazin. Aus Lsgg., die Zirkon u. Cernitrat enthalten, wird Zirkon durch m- u. p-Chloranilin und p-Toluidin quantitativ gefällt, während Cer in Lsg. bleibt. Durch p-Toluidin wird auch Thorium aus Lsgg. von Thor- und Cernitrat quantitativ gefällt. Methylanilin fällt Cer vollständig aus, ohne Lsgg. von Lanthan, Neodym und Praseodym zu beeinflussen. Quantitative Trennungen lieſsen sich jedoch nicht bewerkstelligen. Durch Tetrahydrochinolin lieſs sich Cer aus Lsgg. von Cer- und Lanthannitrat bei zwei-

maliger Fällung quantitativ ausscheiden. Mittels p-Toluidin konnten sowohl Zirkon, wie Thorium von Lanthan, Neodym und Praseodym bei zweimaliger Fällung getrennt werden. Die Resultate sind beim Zirkon weniger befriedigend, als beim Thorium. Zirkon zeigt überhaupt die Tendenz, sich nur schwierig von anderen Elementen trennen und sich aus seinen Lsgg. bei Ggw. anderer Elemente weniger leicht ausfällen zu lassen, als im reinen Zustande. (Journ. Amerc. Chem. Soc. **25**. 1128—36. November. [18/8.] 1903.) John Harrison Lab. of Chemistry. Univ. of Pennsylvania.) ALEXANDER.

A. Hollard, *Die Analyse des Handelsnickels.* Als Verunreinigungen des Nickels sind zu beachten Cu, Co, Fe, Ca, Mg, S, Si, C, As und Sb. Man behandelt 5 g Substanz in einem Becherglase von 65 mm Durchmesser und 180 mm Höhe mit 25 ccm HNO_3 + 25 ccm H_2O, kocht schliefslich, gibt nach dem Erkalten 10 ccm H_2SO_4 zu, erhitzt bis zum Auftreten weifser Nebel, übersättigt mit NH_3, so dafs 2—3 ccm NH_3-Überschufs vorhanden sind, kocht kurz auf, gibt dann 25 ccm NH_3 und einige ccm H_2O_2 zu, verd. auf 300 ccm und elektrolysiert bei 90° mit Elektroden aus gerauhter Platingaze. Die vorhandenen Ndd. von Fe, SiO_2 und Al stören nicht, vielmehr wird aus ihnen durch die Elektrolyse mitgefallenes Ni besser herausgezogen, wie durch das sorgfältigste Auswaschen. Nach Abscheidung des Ni filtriert man den Nd. ab, löst ihn in möglichst wenig H_2SO_4, macht ammoniakalisch, gibt das Ganze wieder in die frühere Fl. hinein und elektrolysiert nochmals mit den alten Elektroden. Sobald Schwefelammonium keine Rk. mehr gibt, setzt man die Elektroden in W. ein, läfst noch 5 Min. den Strom durchgehen, wechselt das Bad nochmals, spült schliefslich mit absol. A. ab, trocknet u. wägt. Der Nd. enthält Ni, Cu u. Co. Man löst ihn in 50 ccm HNO_3 + 50 ccm H_2O, verd. auf 300 ccm und elektrolysiert zur Abscheidung des Cu. Die Lsg. dampft man auf dem Sandbade ab, übersättigt mit KOH, macht dann essigsaurer, fällt mit 150—200 ccm einer 50%ig. KNO_2-Lsg., läfst über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit einer Lsg. von Kaliumacetat und KNO_3 aus, löst den Nd. in einem Gemisch von 1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. HCl, dampft bis zum Auftreten weifser Nebel ein und elektrolysiert unter denselben Versuchsbedingungen wie vorher das Ni.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge filtriert man den aus Fe, Al, SiO_2, Sb bestehenden Nd. ab, löst in H_2SO_4 und fällt As und Sb durch H_2S. Zum Filtrate gibt man nach Verjagung des H_2S 5 g Citronensäure, 25—50 ccm einer gesättigten SO_2-Lsg., 25 ccm NH_3 und verd. H_2SO_4 bis zur Absättigung, macht durch einige Tropfen NH_3 alkal., verd. auf 300 ccm und elektrolysiert bei 40°. Das abgeschiedene Eisen wird in H_2SO_4 gel., die Lsg. filtriert und mit $KMnO_4$ titriert. Diese von Fe befreite Lsg. wird mit H_2SO_4 zur Trockne gebracht, zur Zerstörung der organischen Substanz mit einem Gemisch gleicher Volume H_2SO_4 und HNO_3 gekocht, nochmals zur Trockene gebracht und Al_2O_3 in üblicher Weise gefällt. Im Filtrate fällt man Ca als Oxalat, im Filtrate hiervon Mg als Arseniat. Im Nd. bestimmt Vf. das As durch Lösen in HCl, Dest. mit $FeSO_4$ und Titration des übergegangenen As nach dem Verfahren von HOLLARD u. BERTIAUX (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 300; C. **1900**. I. 1144) MgO = As × 0,538. Zur Best. von Si u. S löst Vf. 5—10 g Substanz in HNO_3, durch das gleiche Vol. W. verd., bringt zur Trockene u. scheidet SiO_2 wie üblich durch HCl etc. ab. Der Nd. wird mit Soda und Salpeter geschmolzen und SiO_2 nochmals abgeschieden. In den vereinigten Filtraten fällt man SO_3 als $BaSO_4$. C wird wie im Stahl bestimmt, As durch direkte Dest. des Ni mit $FeSO_4$ und HCl. Zum Rückstand dieser Dest. gibt man Chlorzink und destilliert im HCl-Strome. Das übergegangene $SbCl_3$ wird durch H_2S abgeschieden und dann elektrolytisch bestimmt. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 401—5. 15/11. 1903; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1073—77.) WOY.

A. Copalle, *Zur Anwendung der Bleiglätte bei der trocknen Bleiprobe.* Bei bleiarmen Stoffen gibt man zur Erzielung eines genügend grofsen Bleiregulus Bleiglätte zu. Den Bleigehalt dieser Glätte ermittelt man auf trocknem Wege, indem man die Glätte in sonst gleicher Weise mit reinem alkal. Schmelzflusse behandelt. Vf. hat durch vergleichende Unterss. festgestellt, dafs die Art des Zuschlages, bei der Probe selbst also die Zus. der Gangart, den Ausfall der Bleibest. stark beeinflufst. Statt 89,48% Blei, welche in einer Glätteprobe mit einem Soda-Borax-Flufs erhalten werden, wurden bei Zuschlag von Quarz 89,12%, von Pyrit 97,60%, Blende 88,68%, Schwerspat 88,32%, Calcit 89,12%, Ton 88,96% erhalten. Bei einem Zuschlage eines Gemisches von je 5% der genannten Stoffe, ausschliefslich des Tons, wurden 89,12% Blei ermittelt. Setzt man also für die Berechnung des Bleigehaltes des Untersuchungsgegenstandes den nur mit dem reinen Schmelzflusse der Glätte ermittelten Bleigehalt derselben zu Grunde, so findet man immer zu wenig Blei. Man mufs daher bei der Gehaltsermittlung der Glätte dem Flusse annähernd die gleichen Zuschläge geben, wie sie der Gangart des Untersuchungsobjektes entsprechen. Besonders ist dies bei sulfidischen Mineralien nötig. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 412—15. 15/11. 1903.) Woy.

E. Mulder, *Eine neue Reaktion auf Silberdioxyd* (Ag_2O_2). Löst man Diphenylamin in konz. H_2SO_4 u. fügt eine Lsg. von *Silberdioxyd* in konz. H_2SO_4 hinzu, so tritt eine blaue Färbung auf. — Versetzt man eine Lsg. von 0,1 g Diphenylamin in 10 g konz. H_2SO_4 mit H_2O_2, so entsteht eine blaue Färbung, die nach einiger Zeit grün und schliefslich braun wird. Gieſst man die blaue Lsg. in W., so erhält man eine scheinbar farblose, bald sich bräunende Lsg.; fügt man jedoch zu der blauen Lsg. überschüssige konz. H_2SO_4, so bleibt die blaue Färbung mehrere Tage bestehen; rauchende H_2SO_4 verwandelt sie in blauviolett. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 401—4. 10/11. 1903. [Oktbr. 1902.] Utrecht.) Henle.

A. Jorissen, *Eine empfindliche Reaktion des Titans. Gegenwart von Titanverbindungen im Lütticher Steinkohlenbecken.* Hat man ein Mineral mit Hilfe von H_2O_2 als Ti- oder Ce-haltig erkannt, so kann man sich zum Nachweis von *Titan* der folgenden Probe bedienen: Man vermischt eine geringe Menge des zu untersuchenden festen Prod. mit der 6-fachen Menge K-Disulfat, schm. das Gemisch in einer Pt-Öse, bis die entstehende Perle nicht mehr schäumt, und zerstöfst die Perle mittels eines Glasstabes in einer Lsg. von 0,01—0,02 g Salicylsäure in 20—30 Tropfen konz. H_2SO_4; bei Ggw. von Ti färben sich die Stückchen rot, u. die rote Färbung teilt sich allmählich der Fl. mit. Ce, Fe, Al, Be, La, Di, Th, Zr, Cr u. Si färben eine Lsg. von Salicylsäure in H_2SO_4 nicht; bei Ggw. von V-, Mo- oder W-Verbb. dagegen ist die Rk. nicht anwendbar. — Mittels des genannten Verf. wurde sowohl in dem einem zwischen Lierneux u. Verleumont angelegten Graben entstammenden Sande, wie auch in dem von der Verbrennung der Steinkohlen aus verschiedenen Kohlenlagern des Lütticher Beckens herrührenden Staub und Rufs die Ggw. von Titan festgestellt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 902—7. 20/11. [10/10.*] 1903.) Henle.

F. Seiler und **A. Verda**, *Die Phosphormolybdänsäure, ein Reagens zur Charakterisierung der Aminogruppe.* Nach den Erfahrungen der Vff. geben die *Amidoderivate*, sowohl die der aliphatischen, wie der aromatischen Reihe, z. B. die Amide, die Anilide, die Toluide, die Naphtalide, *keinen* Nd. mit der Phosphormolybdänsäure, wohl aber die *Aminoderivate*, u. zwar ist die B. des Nd. von dem Auftreten eines grünen bis blauen Farbstoffes begleitet. Setzt man dann etwas NH_3 zu, so löst sich meist der Nd. auf, und die Färbung geht in reines Blau über. Mit den Amidoderivaten, bei denen ein Säureradikal in NH_2 substituiert ist, tritt diese Rk.

nicht ein, man bekommt mit der Phosphormolybdänsäure weder einen Nd., noch eine Färbung, so auch nicht mit Harnstoff, mit Asparagin usw. Vff. haben schon (Schweiz. Wchschr. Pharm. **41**. 63; C. **1903**. I. 736) die Vermutung ausgesprochen, daſs die sog. WELMANSsche Rk. durch Amine verursacht wird. Sie geben nunmehr eine allgemeine Erklärung des Verhaltens der Phosphormolybdänsäure.

Phosphormolybdänsäure gibt mit NH_3 einen gelben Nd., der in NH_3-Überschuſs farblos l. ist. Die gelbe Phosphormolybdänsäure vom Typus $P_2O_5(MoO_3)_{20}$ wird hierbei in farblose Molybdänsäure vom Typus $P_2O_5(MoO_3)_5$ umgewandelt. Reduziert man aber vorher irgendwie die saure Lsg. der Phosphormolybdänsäure und gibt dann NH_3 zu, so entsteht der gelbe Nd. nicht mehr, die Lsg. wird aber durch einen fein verteilten Nd. eines sauerstoffärmeren Molybdänoxyds blau gefärbt. Der Nd. setzt sich rasch ab, und die Lsg. erscheint dann farblos. Sehr wahrscheinlich verläuft die Rk. so, daſs die gelbe Phosphormolybdänsäure in Molybdänoxyd u. in weiſse Phosphormolybdänsäure zerfällt, während gleichzeitig das Molybdänoxyd zu einem sauerstoffärmeren Derivate reduziert wird:

$$P_2O_5 \cdot (MoO_3)_{20} + H_2O = (RO_3)P_2O_5 \cdot (MoO_3)_5 + H_2O + 15MoO_3$$
$$2MoO_3 + H_2 = Mo_2O_5 + H_2O_4 \quad \text{oder} \quad MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$$
$$\text{oder} \quad 2MoO_3 + 3H_2O = Mo_2O_5 + 3H_2O.$$

Die blaue Färbung entsteht besonders stark auch ohne Zugabe von NH_3 durch Einw. von Eisen oder Ferrosalzen, nicht aber von Ferrisalzen. Alle reduzierenden anorganischen Derivate geben eine Blaufärbung. Ganz analog wirken nun auch reduzierende organische Substanzen, besonders aber sauerstofffreie Amine. Von den anderen reduzierenden organischen Substanzen geben viele auch mit Phosphormolybdänsäure die B. des blauen Oxyds, aber nur bei Zusatz von NH_3. So geben die meisten Aldehyde keine Färbung, setzt man aber NH_3 zu, so wird die Lsg. sofort blau, nach eintägigem Stehen hat sich das Molybdänoxyd abgesetzt. Mit Traubenzucker u. anderen reduktionsfähigen Zuckern reagiert die Phosphormolybdänsäure auch bei Zusatz von NH_3 nicht. Setzt man aber statt NH_3 KOH hinzu, so entsteht eine blaſsblaue Färbung, die beim Erhitzen sofort wieder verschwindet. Die Lsg. wird in der Wärme anfangs schön gelb und dann braunrot. Die aromatischen Amine geben bei der Rk. als Kondensationsprod. sehr schöne Farbstoffe. Aminoderivate, welche die Rk. nicht geben, weil die Bindung des Stickstoffs zum Wasserstoff keine einfache ist, oder die nicht reduktionsfähig sind, zeigen sehr deutliche Rk., wenn sie durch Zers. mit starken Alkalien oder konz. SS. in acyklische Amine gespalten werden. Von den Alkaloiden gibt Morphin mit Phosphormolybdänsäure einen gelben Nd., der sich in NH_3 mit intensiv blauer Farbe löst. Besonders wichtig wird die Rk. aber in Rücksicht auf die Ptomaine, von denen die meisten Aminoderivate sind. Man könnte nämlich alle Ptomaine, die eine reduzierende Aminogruppe enthalten, durch die Rk. mit Phosphormolybdänsäure ziemlich gut, wenn auch nicht in absolut sicherer Weise von den Alkaloiden unterscheiden, die die Phosphormolybdänsäure nicht reduzieren. (Chem.-Ztg. **27**. 1121—25. 14/11. 1903. Lausanne. Kantonslab. f. Nahrungsmitteluntersuchung.) WOY.

Ed. Hirschsohn, *Trichloracetal-Chloralhydrat, ein Reagens auf Myrrhe.* Vf. hat gefunden, daſs die prachtvoll violette Färbung, welche das von ihm früher (Arch. der Pharm. **1877** und **1878**) angegebene Chloralreagens mit dem Verdunstungsrückstand des PAe.-Auszuges der Herabot-Myrrhe erzeugt, auf Rechnung des in dem Reagens enthaltenen Trichloracetals zu setzen ist und in gleich vorzüglicher Weise auch von einer Lsg. von 4 Tln. Chloralhydrat in 1 Tl. Trichloracetal gegeben wird. Letzteres Reagenz ist lange Zeit haltbar. Das beste Verf. zur Darst. des Trichloracetals ist das von BYASSON angegebene. Man leitet, am besten im Sonnen-

licht, so lange Chlor in 75%ig. A. ein, bis eine Trübung entsteht, und sich die Fl. beim Stehen in zwei Schichten trennt; die untere derselben zieht man ab, wäscht sie mit dem gleichen Volumen W. und darauf mit gebrannter Magnesia und filtriert. — Kein anderes Harz oder Gummiharz gibt die erwähnte Rk. (Pharm. Centr.-H. 44. 809—10. 19/11. 1903.) DÜSTERBEHN.

F. H. Alcock, *Die Calciumchloridprobe für lösliche Citrate.* Nachstehende Ausführungsform der Probe gibt sichere Resultate. Nachdem die Citratlsg. nötigenfalls durch 10%ig. Ammoniak neutralisiert oder schwach alkal. gemacht worden ist, setzt man so viel $CaCl_2$-Lsg. hinzu, daſs bei 5 Minuten langem Kochen eine citratfreie Fl. nicht oder nur sehr schwach getrübt wird — was z. B. durch einen blinden Vers. ermittelt werden kann — und erhitzt dann, je nach dem Citratgehalt, 3—10 Minuten lang im sd. Wasserbade. Der ev. entstehende Nd. wird h. abfiltriert und zur weiteren Identifizierung der Citronensäure benutzt. (Pharm. Journ. [4] **17**. 664. 7/11. 1903.) DÜSTERBEHN.

Arthur Dare, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Basicität des Blutes.* Vf. hat beobachtet, daſs die Oxyhämoglobinabsorptionslinien im Blutspektrum in dem Augenblick verschwinden, wo das Blut bei Zusatz von S. den neutralen Punkt erreicht, ohne daſs sie durch erneuten Alkalizusatz regeneriert werden können, und auf diese Beobachtung ein neues Verf. zur Best. der Basicität des Blutes gegründet. Kohlensäure beeinfluſst das Blutspektrum und die Intensität der Färbung nicht. — Der bei der Best. benutzte App., das *Hämoalkalimeter* (Fig. 2), besteht aus dem Proberöhrchen u. der Reagenspipette. Das Proberöhrchen trägt einen Glasstopfen *B*, durch den die kapillare Blutpipette von 20 cmm = 15 mg Fassungsvermögen geht, deren oberes Ende zu einer Spitze ausgezogen ist. Der obere Teil des Proberöhrchens, in den die Blutpipette hineinragt, ist kugelig erweitert und besitzt bei *C* ein kleines Loch, welches den Eintritt der Luft ermöglicht. Der untere Teil des Proberöhrchens ist graduiert und faſst etwa 3 ccm.

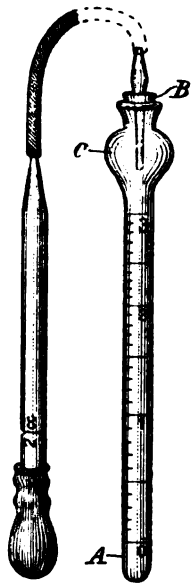


Fig. 2.

Die Best. wird in folgender Weise ausgeführt. Man entnimmt der Fingerspitze oder dem Ohrläppchen einen Tropfen Blut, läſst diesen bei horizontaler Lage des Proberöhrchens durch die kapillare Blutpipette aufsaugen, spült das Blut, sobald die Pipette gefüllt ist, mit Hilfe einer gewöhnlichen, kleinen Pipette bei vertikaler Lage des Proberöhrchens in dasselbe hinein, bis der Nullpunkt erreicht ist, und mischt Blut und W., wobei das Loch *C* durch den Daumen geschlossen wird. Nunmehr füllt man die Reagenspipette mit $^1/_{200}$-n. Weinsäurelsg. (0,075 g S., 20 ccm A., W. ad 200 ccm), verbindet sie durch den Gummischlauch mit der Blutpipette, drückt die Lösung tropfenweise in das Proberöhrchen hinein, mischt jedesmal unter den nötigen Vorsichtsmaſsregeln den Inhalt des Proberöhrchens und betrachtet den Teil *A* des letzteren nach jedem Zusatz im Spektroskop. Sobald die Oxyhämoglobinstreifen verschwunden sind, liest man den Säurezusatz ab. Auf der Grundlage von 15 mg Blut für 2 ccm $^1/_{200}$-n. S. berechnen sich die NaOH-Äquivalente für 100 ccm Blut, ausgedrückt in mg (II.) aus den ccm zugesetzter S. (I.), wie folgt:

I.	2,6	2,4	2,2	2,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2
II.	345	319	292	266	239	212	176	159	133	96	79	53	26,6

Je 100 ccm n. Blut entsprechen also 266 mg NaOH. (Amer. Journ. Pharm. **75**. 503—10. Nov. 1903.) DÜSTERBEHN.

G. Fendler, *Über die Bestimmung von Eiweifsstoffen, Milchzucker und Salzen in Butter und Margarine.* Bei dem amtlichen Verf. setzt sich bei dem sechsstündigen Trocknen ein grofser Teil des NaCl u. auch ein Teil der Eiweifsstoffe derartig fest an die Wandung des Becherglases an, dafs sie quantitativ nicht mehr daraus entfernbar sind. Handelt es sich nun nur um eine Best. des wasserfreien Nichtfettes (Eiweifsstoffe + Milchzucker + Salze), so läfst sich diesem Übelstande leicht abhelfen, indem man auch das Becherglas trocknet und wägt. Alsdann ergibt die Summe der Gewichtszunahmen von Filter und Becherglas die Gesamtmenge des wasserfreien Nichtfettes. Soll auch die Asche bestimmt werden, so wägt Vf. 5—10 g Butter oder Margarine in einer Platinschale, trocknet in dieser etwa 6 Stunden bei 100—105°, löst dann das Fett in Ä., filtriert die Fettlsg. ab u. verascht das Filter mit Inhalt in der Schale. Die Best. des wasserfreien Nichtfettes läfst sich mit der Best. der Eiweifsstoffe vereinigen, wenn man an Stelle des Becherglases ein HOFFMEISTERsches Schälchen benutzt, das man nach Trocknen und Wägen in einen KJELDAHL-Kolben überführt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 981—82. 1/11. 1903. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) WOY.

G. Fendler, *Nachweis von Eigelb in Margarine.* (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 977—80. 1/11. 1903. — C. **1903**. II. 743.) WOY.

A. B. Lyons, *Eine verbesserte Methode zur Prüfung alkaloidhaltiger Drogen.* Vf. hat die KELLERsche Alkaloidextraktionsmethode in folgender Weise abgeändert. 5—20 g (je nach dem Alkaloidreichtum) der fein gepulverten Droge befeuchtet man in einer Porzellanschale mit einem geeigneten Gemisch von NH_3, A. und Ä.-Chlf. (z. B. 10 g Belladonnablätter mit 1 ccm konz. NH_3, 4 ccm A., 5 ccm Ä.-Chlf. 6 : 1) und bringt das Gemisch möglichst rasch in einen kleinen Perkolalor von ca. 20 cm Länge und 2—2,5 cm Weite, der in eine 5 cm lange, 3 mm weite, zweckmäfsig mit einem Glashahn versehene Röhre endigt. Nach 5—10 Minuten langem Stehen wird mit dem äth. Menstruum bis zur Erschöpfung perkoliert, die bei einer Ablaufgeschwindigkeit von 1 Tropfen pro Sekunde mit 50—75 ccm Perkolat erreicht sein dürfte. Die weitere Verarbeitung des Perkolats ist die übliche. — Die Methode kann in einigen Fällen in der Weise abgeändert werden, dafs man das Pulver trocken in den Perkolator bringt, auf dasselbe etwas mit NH_3 befeuchtete Watte legt, den Perkolator 10—30 Minuten lang schliefst und dann mit Ä.-Chlf. perkoliert. — In einigen Fällen kann es von Vorteil sein, die Droge zuerst mit einer Bleisubacetat-, bezw. verd. Eisenchloridlsg. zu befeuchten, dann zu trocknen und wie oben zu behandeln. (Pharmaceut. Review **21**. 428—30. Nov. 1903.) DÜSTERBEHN.

H. Siemssen, *Der toxikologische Nachweis von Cocain.* Der vom Vf. kürzlich (Pharm. Zeitung **48**. 534; C. **1903**. II. 466) angegebene Cocainnachweis mittels Natriummolybdat hat sich in forensischen Fällen als unbrauchbar erwiesen, dagegen hält Vf. Bromw. zur Auffindung von Cocain in Leichenteilen für sehr geeignet. Eine bei 20° gesättigte, wss. Bromlsg. ruft in der äth.-alkoh. Ausschüttlung einen hellgelben, voluminösen, im Fällungsmittel unl. Nd. hervor. Atropin, Brucin, Morphin, Strychnin und verschiedene andere Alkaloide zeigen bei der gleichen Behandlung ganz abweichende Rkk. (Pharm. Zeitung **48**. 941. 25/11. 1903.) DÜSTERB.

Technische Chemie.

E. D. Campbell u. S. Ball, *Ein Experiment über den Einfluſs der Feinheit des Mahlens auf das Brennen des Portlandzements.* Bei einigen vorläufigen Verss. über den Einfluſs verschiedener Faktoren auf das Brennen des Porlandzements (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 969; C. **1902**. II. 1368) wurde von CAMPBELL ein Gemisch aus einem sehr leichten Mergel und Ton angewandt. Da mit Zementgesteinsmischungen abweichende Resultate erhalten werden können, haben Vff. zwei Reihen von Verss. mit dem in den Zementmühlen von Ost-Pennsylvanien zur Anwendung gelangenden Materialien ausgeführt. Das in der ersten Versuchsreihe benutzte Material war in Bezug auf die Korngröſse von der gleichen Beschaffenheit, wie es von einer der gröſsten Zementmühlen, die den Trockenprozeſs anwendet, zum Beschicken der Öfen benutzt wird. Dieses Rohmaterial wurde mit genügend W. befeuchtet, um ausgerollt und in kleine Würfel geschnitten werden zu können. Mit diesen Würfeln wurde ein rotierender Zementofen für Laboratoriumzwecke (vgl. CAMPBELL, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 248) beschickt und bei 25 verschiedenen Temperaturen zwischen 993 u. 1612° Proben entnommen. In der zweiten Versuchsreihe wurde das gleiche Material, nachdem es 5 Stunden lang in einer Gesteinsmühle gemahlen worden war, der gleichen Behandlung unterzogen. Die dem Ofen entnommenen Proben wurden mit 1,5% Calciumsulfat (entwässertem Gips) vermahlen und nach den früher angewandten Methoden die zur Erreichung der normalen Konsistenz nötige Wassermenge, Beginn u. Ende des Abbindens und das Verhalten bei der Kochprobe bestimmt. Die Resultate sind in mehreren Tabellen niedergelegt und lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. Der Abhandlung sind zahlreiche Abbildungen beigefügt, welche das Aussehen der gebrannten Proben u. die Beschaffenheit der Pasten veranschaulichen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1103 bis 1112. November. [11/9.] 1903. Chem. Lab. Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

W. F. Hillebrand, *Kritische Übersicht über die zweite Serie der auf Veranlassung der New-York-Section of the Society of Chemical Industry ausgeführten Analysen von Materialien für die Portlandzement-Industrie.* Vf. kritisiert in ausführlicher Weise eine zweite Serie von Analysen von Materialien für die Portlandzement-Industrie, die auf Veranlassung der New-York-Section of the Society of Chemical Industry von verschiedenen Analytikern ausgeführt worden sind (vgl. C. **1902**. I. 503). Die Kritik des Vfs. gipfelt in dem Vorschlage, durch ein neues Komitee von nicht mehr als drei mit der Zement-Industrie genau vertrauten Analytikern eine einheitliche Methode ausarbeiten zu lassen. Vf. hebt besonders die Notwendigkeit hervor, daſs das bei den Analysen verwendete W. und die Reagenzien genau auf ihre Reinheit untersucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1180—1208. November. [22/9.] 1903.) ALEXANDER.

H. Wedding und **Theophil Fischer**, *Eisen und Wasserstoff.* Vff. geben eine Übersicht über die Arbeiten, die sich auf das Verhältnis von Eisen u. Wasserstoff beziehen, und die Legierungen beider Elemente, den Zustand des H im Eisen, den Einfluſs des H auf die Eigenschaften des Eisens oder den Einfluſs der Zus. des Eisens auf den Gehalt an H, schlieſslich die Verhinderung der schädlichen Einflüsse des H behandeln. Ihre Ausführungen gipfeln in folgender Zusammenfassung: Trotz der vielen Unterss., welche über die Einschlüsse von H im festen Eisen vorliegen, ist doch noch nicht vollkommene Klarheit über den Einfluſs des H im Eisen geschaffen. Ebenso fehlen genauere Unterss. über diejenigen hohen Temperaturen,

bei denen das Maximum von H absorbiert wird, und ebenso solche über die zweckmäfsigsten praktischen Methoden, um den einmal absorbierten H wieder zu entfernen und dadurch für die Eigenschaften des Eisens unschädlich zu machen. Endlich ist noch zu untersuchen, ob der H selbst die Ursache für die unganzen Stellen und die Blasenräume im Eisen ist, oder ob diese nicht vielmehr durch das Entweichen anderer Gase, wie besonders Stickstoff, der nur mechanisch aus der Eisenlegierung mitgerissen wird und so in die Blasenräume gelangt, entstehen. (Stahl u. Eisen **23**. 1268—75. 15/11. 1903. Vortrag in Sektion IIIa des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903.) Woy.

F. G. Donnan, *Über das Emulgierungsvermögen der Seife.* Mit Bezug auf die Publikation von Hillyer über das Reinigungsvermögen der Seife (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 511; C. **1903**. II. 161) weist Vf. darauf hin, dafs er schon früher (Z. physik. Ch. **31**. 42; C. **1900**. I. 243) unter Anwendung einer fast identischen Methode zu den gleichen Resultaten gelangt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1215—16. Novbr. [August.] 1903. Royal College of Science. Ireland.) Alexander.

G. v. Georgievics, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Bins und Schröter: Über die Theorie des Färbeprozesses.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3008; C. **1903**. II. 1031.) Der Vf. weist den Einwand, den Binz und Schröter gegen die Best. der Farbstoffaufnahme auf *kolorimetrischem* Wege erhoben haben, als ungerechtfertigt zurück. Allerdings würde eine beim kochenden Färben eintretende Nüanceänderung des Farbbades die Best. der in demselben enthaltenen Farbstoffmenge beeinflussen; indessen tritt dieser Fall nach dem Vf. nur selten ein. Bei unveränderter Nuance des Farbbades ist der Fehler der kolorimetrischen Best., wie der Vf. berechnet, sehr klein.

Beim Färben der Wolle in der üblichen Weise, in klaren, verd. Farblsgg., findet auch keinerlei „mechanische" Ablagerung von Farbstoff auf der Wolle statt, so dafs ein derartiger, von Binz und Schröter vermuteter Fehler nicht vorkommen kann.

Bezüglich der früheren Angabe des Vfs. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 215; C. **1903**. II. 162), dafs Wolle auch von einer neutralisierten Lsg. von *Azobenzol-p-sulfosäure* angefärbt werde, hatten Binz u. Schröter die Vermutung ausgesprochen, dafs die benutzte Wolle schwefelsäurehaltig gewesen sein könnte. Der Vf. teilt demgegenüber das Ergebnis eines mit vollkommen säurefreiem, reinem Kammgarn angestellten Vers. mit; danach nahmen 5 g Wolle aus einer mit 1 Mol. NaOH genau neutralisierten Lsg. von Azobenzol-p-sulfosäure 0,035 g Farbstoff auf; qualitativ kann man sich schon durch bloßen Vergleich des gefärbten Materials mit dem ungefärbten von der Farbstoffaufnahme überzeugen.

Dafs das *p-Oxyazobenzol* beim Färben auf Wolle nicht in der von Binz und Schröter vermuteten Weise mit der Substanz der Wollfaser eine Verb. eingehen kann, beweist der Vf. durch Extraktion der gefärbten Wolle mit Benzol. Die Benzollsg. enthält, wie bei dem früheren Vers. die alkoh. Lsg., das p-Oxyazobenzol in freier Form; eine Verb. von Wollsubstanz und p-Oxyazobenzol kann also nicht bestanden haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3787—90. 21/11. [5/11.] 1903. Bielitz. Staatsgewerbeschule.) Prager.

Charles E. Coates u. **Alfred Best**, *Die Kohlenwasserstoffe im Petroleum von Louisiana.* Nach den von Mabery bei der Unters. von Texaspetroleum und von Richardson u. Wallace bei Petroleum vom Beaumontfelde angewandten Methoden haben Vff. Petroleum aus Südlouisiana, und zwar zunächst von Anse la Butte bei Breaux Bridge untersucht.

Das Rohöl enthält nur 0,2% Schwefel, ist dunkel, zähflüssig und hat einen nicht unangenehmen, an Terpentin erinnernden Geruch. D^{25}. 0,9392. Bei der Dest. in Englerflaschen bei gewöhnlichem Druck geht kein Gasolin über, bis 300° (Leuchtpetroleum) gehen 16%, bis 350° noch 22% über. Der Asphaltrückstand beträgt 9%. Für die Verbrennung geeignete Fraktionen ließen sich nur schwierig isolieren, weil die innerhalb enger Grenzen übergehenden Anteile bei erneuter Dest. in eine Reihe anders siedender Prodd. zerfallen. Schließlich wurden drei konstant bei 110—115°, 160—165° und 210-215° (60 mm) sd. Fraktionen erhalten, die durch Schütteln mit rauchender H_2SO_4, Waschen mit W., NaOH und W., Trocknen über $CaCl_2$ und erneute Dest. gereinigt wurden. Die Fraktion 210—215° wurde vor der Behandlung mit H_2SO_4 in Gasolin gelöst (vgl. MABERY u. BUCH, Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 555). Die Fraktion 110—115° hat Kp_{760}. 205—210° (unter geringer Zers.), ist wasserhell, riecht auch nach der Säurebehandlung stark nach Terpentin und ist optisch inaktiv. D^{27}. 0,8479. Verbrennungszahlen und Molekulargewichtsbest. entsprechen der Formel $C_{12}H_{22}$. — Die Fraktion 160—165° (60 mm), in der gleichen Weise behandelt, riecht nicht nach Terpentin. D^{20}. 0,8785. Aus Verbrennung und Molekulargewichtsbest. ergibt sich die Formel $C_{14}H_{26}$. — Fraktion 210—215° (60 mm). D^{20}. 0,9009. Formel: $C_{17}H_{30}$.

Die Hauptbestandteile des Louisianapetroleums gehören demnach den Reihen C_nH_{2n-2} u. C_nH_{2n-4} an. MABERY und auch RICHARDSON u. WALLACE halten die KW-stoffe C_nH_{2n-2} des Texaspetroleums und des Beaumontpetroleums für dicyklische Polymethylene. Analog müßte die Reihe C_nH_{2n-4} vom Hexahydrofluoren, $C_6H_{10}-C_6H_{10}-CH_2$, abgeleitet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1153—58. November. [1/9.] 1903. Louisiana. State Univ. Boston Rouge.) ALEXANDER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4a. Nr. 145571 vom 12/4. 1902. [30/11. 1903].

Karl Zehnpfund, Berlin, *Spiritus-Bunsenbrenner, bei welchem der untere Teil des Verdampfers U-förmig ausgebildet ist.* Durch den Hohlraum des U-förmigen Verdampferteils führt von außen nach innen bis in den Brennstoffbehälter hinein ein Rohr, in welchem ein ausziehbarer Stechheber gelagert ist. Soll der Brenner in Betrieb gebracht werden, so wird die obere Öffnung des Stechhebers in üblicher Weise mit dem Finger bedeckt, der Heber herausgehoben und der Brennstoffinhalt in die Anheizschale des Brenners entleert.

Kl. 5b. Nr. 147988 vom 2/9. 1902. [21/12. 1903].

Albert Forcke, Wernigerode a. Harz, *Verfahren zur Beseitigung der bei der Kalifabrikation sich ergebenden Endlaugen durch Verwendung zum Bergeversatz.* Die sich aus dem Betriebe der Kalifabriken ergebenden Rückstände oder auch andere sich als Versatzstoff eignende lose MM., wie zerkleinertes und gemahlenes Steinsalz oder Asche, werden in verhältnismäßig trockenem und zerkleinertem Zustande mit den zu beseitigenden, im wesentlichen Chlormagnesium enthaltenden Endlaugen befeuchtet. Bei Überfluß an Endlauge und Mangel an geeignetem Versatzstoff wird vorteilhaft ein Teil der Endlauge in üblicher Weise durch Erhitzen (Calcinieren) in Salzsäure u. Magnesia zerlegt, welch letztere, mit den Rückständen

oder mit anderen losen Stoffen vermischt, den anderen Teil der Endlauge aufnimmt, wodurch diese in eine feste, lagerungsfähige Form übergeführt wird. Auch kann man die Zers. des Chlormagnesiums in der Hitze in der Weise bewirken, dafs man einen Teil der Endlauge vor dem Erhitzen mit trockenem Rückstand mischt, die Mischung in Trockenluftapparaten lufttrocken macht, calciniert und die Salzsäure auffängt. Der sich hierbei ergebende Rückstand dient dann ebenfalls zur Vermischung mit dem Rest Endlauge, welche dadurch förder- und schüttbar wird. Auf diese Weise kann im übrigen auch die gesamte Endlauge auf Salzsäure verarbeitet werden.

Kl. 8k. Nr. 146546 vom 22/11. 99. [4/12. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 127698 vom 27/10. 98.)

Carl Knapstein, Crefeld, *Verfahren zum Färben von Pflanzenfasern, Seide und ähnlichen animalischen Fasern mit Beizenfarbstoffen.* Das Verf. unterscheidet sich von dem des Hauptpatents dadurch, dafs anstatt mit den dort benutzten Alkaliverbb. eines der Metalle der Aluminiumgruppe (Alkalialuminaten etc.), aus welcher dann behufs Einw. auf die gebräuchlichen Oxycarbonsäuren (Weinsäure, Milchsäure etc.) das Metalloxyd in Freiheit gesetzt wird, hier die genannten Faserstoffe mit Verbb. gebeizt werden, welche durch die Einw. der genannten Oxycarbonsäuren auf die aus ihren gewöhnlichen Salzen vollständig (z. B. durch Beigabe der erforderlichen Menge Soda, Alkali-, Kalk- oder Barythydrat oder ähnlich wirkender Carbonate oder Hydroxyde) in Freiheit gesetzten Oxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens entstehen. Dabei können Beize u. Farbstoff dem Bade gleichzeitig zugesetzt, oder es kann zunächst unter Anwärmen vorgebeizt werden, worauf dann nach dem Abschrecken des Bades der Farbstoff zugesetzt und ausgefärbt wird.

Kl. 8k. Nr. 146797 vom 11/11. 99. [11/12. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben von Schwefelfarbstoffen in der Küpe.* Um auch mit Schwefelfarbstoffen in der Küpe zu färben, wodurch möglichst einheitliche Ausfärbungen erzielt werden sollen, führt man die Farbstoffe nach Art des Indigo durch Verküpen mit alkal. Hydrosulfiten in Leukoverbb. über, färbt diese auf und entwickelt den Farbstoff durch freiwillige Oxydation oder durch Behandlung mit Oxydationsmitteln.

Kl. 8k. Nr. 147276 vom 2/5. 1903. [26/11. 1903].

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung eines echten blauschwarzen Farbstoffes auf der Faser.* Diazonaphtolsulfosäuren geben bekanntlich beim Behandeln mit Alkalien meist technisch wertlose violette bis blaue Farbstoffe. Es hat sich nun gezeigt, dafs die Diazoverb. der *2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure* zur Herst. echter Färbungen auf der Faser dienen kann, indem man die mit der genannten Diazoverb. imprägnierte Ware mit Alkalien behandelt.

Kl. 8k. Nr. 147632 vom 9/9. 1902. [5/12. 1903].

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung weifser und farbiger Reserven.* Zur Herst. weifser und farbiger Reserven druckt man auf mit Phenolen geklotzte Baumwolle *Hydrazin, Hydroxylamin* oder deren Derivate (*Phenylhydrazin, Tolylhydrazine, α-* und *β-Naphtylhydrazin, Phenyl-, Bensyl-* und *Phtalylhydroxylamin*) allein oder unter Zusatz geeigneter Farbstoffe und Fixierungsmittel auf und läfst nach dem Trocknen der Ware eine Passage durch di-, bezw. tetrazotierte Basen, wie solche zur Entw. von Azofarben auf der Faser üblich sind, folgen. Oder man druckt auf mit substantiven Baumwollfarbstoffen grundierte Baumwolle Hydrazin etc., allein oder unter Zusatz geeigneter

Farbstoffe und Fixierungsmittel, auf oder druckt auch Ätzen oder Farben, die darauf durch kurzes Dämpfen entwickelt, bezw. fixiert werden, mit und entwickelt hierauf nach dem sogenannten Kuppelungsverf. mit Diazolsgg. Oder aber man bedruckt mit diazotierbaren Farbstoffen vorgefärbte Baumwolle mit Hydrazin etc., allein oder unter Zusatz geeigneter Farbstoffe u. Fixierungsmittel, oder man druckt auch Ätzen oder Farben, die darauf durch kurzes Dämpfen entwickelt, bezw. fixiert werden, mit, läfst hierauf ein Diazotierungsbad folgen und kuppelt schliefslich mit Aminen oder Phenolen.

Kl. 10b. Nr. 147393 vom 19/2. 1902. [30/11. 1903].

Emil Pollacsek, Budapest, *Verfahren zur Entschwefelung der Rauchgase mittels mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes.* Um den bereits zu vorliegendem Zweck (*Absorption des Schwefeldioxyds aus Rauchgasen*) benutzten *Kalk* für die *Rauchverzehrung* besonders wirksam zu machen, werden aus einem Gemisch von Kalkmilch und aschereichem Brennstoff unter Zusatz von leichter u. schwerer verbrennlichen, gegebenenfalls auch von backenden Brennstoff, Platten, Ziegel u. dergl. hergestelt, mit denen man den Brennstoff in den Öfen durchsetzt oder hinterschichtet, infolgedessen in der Feuerung ein schwer schmelzbares, schwammartig porõses Gerippe aus kalkreicher Schlacke erzeugt wird, welches die schweflige S. durch ihren Kalkreichtum bindet, während es andererseits eine innige Mischung zwischen den Rauchgasen u. der sie begleitenden unverbrannten Luft erzwingt u. dadurch den Gehalt der ersteren an festen Kohlenteilchen, Kohlenoxyd, Schwel- und Destillationsprodd. zur Verbrennung bringt.

Kl. 12e. Nr. 147942 vom 20/4. 1902. [17/12. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 111825 vom 24/12. 98; vgl. C. **1900**. II. 826.)

Eduard Theisen, München, *Verfahren zur Reinigung und Trocknung von heifsen Gasen.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs die Gase zunächst durch Centrifugierung unter Benutzung der gleichen, im Kreislauf sich bewegenden, erhitzten Waschflüssigkeitsmenge und unter teilweiser Verdampfung derselben im Centrifugalapparat gereinigt werden, während die Niederschlagung der gebildeten Dämpfe zur Trocknung des Gases nicht mehr im Centrifugalapparat selbst wie bisher, sondern nach dem Verlassen desselben in davon getrennten, gewöhnlichen Kühleinrichtungen erfolgt.

Kl. 12h. Nr. 146101 vom 22/12. 1901. [30/11. 1903].

Hermann Guénod u. **Charles Fournier** gen. **Mongin**, Genf, *Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle.* Für gewisse elektrolytische Zwecke bedarf man einer Zellenanordnung, bei der zwischen die Anoden- und die Kathodenzelle eine von beiden durch je eine poröse Wand getrennte Mittelzelle angeordnet ist. Diese porõsen Wandungen der Mittelzelle werden nun durch Aufeinanderlegen von Scheiben aus Asbest oder ähnlichem Stoffe gebildet, die eine centrale, eine der beiden Elektrodenzellen bildende Durchbrechung u. ferner peripherische, die Mittelzelle bildende Durchbrechungen besitzen, wobei die andere Elektrodenzelle durch den von dem umgebenden Gefäfsmantel freigelassenen Ringraum gebildet wird. Die Kathodenzelle kann durch Zwischenböden ihrer Höhe nach in mehrere Abteilungen, deren jede am oberen Ende mittels einer Rohrleitung mit dem unteren Teil der darunter liegenden in Verb. steht, geteilt sein. Diese Anordnung empfiehlt sich in solchen Fällen, wo man die in ihrer Zusammensetzung sich ändernde Kathodenflüssigkeit dieser Änderung entsprechend unter verschieden starkem Gegendruck seitens der Mittelzellenflüssigkeit an die porõse Trennungswand herantreten lassen will.

Kl. 12i. Nr. 147871 vom 3/10. 1902. [16/12. 1903].

Karl August Kühne, Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Silicium und Bor in kristallinischer Form.* Pulverisierte sauerstoff- (bezw. hydroxyl-) haltige Silicium- oder Borverbb. werden mit *Aluminium* u. *Schwefel* gemischt (beispielsweise 400 g gesiebte Aluminiumspäne, 500 g Schwefel, 360 g Quarz oder 200 g gesiebte Aluminiumspäne, 200 g Aluminiumpulver, 500 g Schwefel und 250 g Borverbindungen), worauf das Gemisch zur Entzündung gebracht wird, indem man einige ccm einer Mischung von Aluminiumpulver und Schwefel darauf schüttet (zu empfehlen 9 : 16) u. dieses Häufchen mit einem glühenden Körper, z. B einem Eisenstabe, berührt. Natürlich ist auch die Anwendung einer Zündpille anderer Zus. nicht ausgeschlossen, vorausgesetzt, dafs die hierdurch bewirkte Temperaturerhöhung zur Entzündung ausreicht. Die Mischung fängt an zu brennen und schm. unter Weifsglut zu einer dünnflüssigen kochenden M. zusammen, welche aus *Schwefelaluminium* besteht, u. in welcher sich nach dem Erkalten Kristalle von Silicium, bezw. Bor eingebettet finden. Durch Behandeln mit W., wobei *Schwefelwasserstoff* entweicht u. Tonerdehydrat gebildet wird, werden die Kristalle gewonnen.

Kl. 12k. Nr. 147579 vom 7/8. 1902. [28/11. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 141024 vom 13/10. 1901; vgl. C. **1903**. I. 1105.)

Walther Feld, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen.* Bei dem Verf. des Hauptpatents reichert sich bei der Verarbeitung von Alkalieisencyanverbb. die zur Zers. benutzte *Quecksilberchloridlösung* allmählich derart mit Alkalisalz an, dafs es von Zeit zu Zeit abgeschieden werden mufs. Dies kann nun völlig vermieden werden, wenn man an Stelle eines *Eisencyanalkalis* eine Eisencyanerdalkaliverb. verwendet, deren basischer Bestandteil mit der zur Darst. der *Blausäure* verwendeten S. ein unl. Salz bildet. Um auch im Falle der Verarbeitung unl. Eisencyanverbb. (z. B. *Berlinerblau*), welche gemäfs den Angaben des Hauptpatents zweckmäfsig zunächst mit Alkali- oder Erdalkalihydraten in Lsg. gebracht werden, die Anreicherung von l. fremden Salzen zu vermeiden, mufs diese Aufschliefsung nun mit Erdalkaliverbb. vorgenommen werden.

Kl. 12k. Nr. 148046 vom 13/2. 1901. [21/12. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 126241 vom 16/9. 1900; vgl. C. **1901**. II. 1184.)

Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vorm. Röfsler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs man, unter teilweisem oder gänzlichem Fortfall des Vorschlagens von Cyanid, nur im ersten Teil des Prozesses die Temperatur so niedrig hält, dafs sich zwar noch kein Cyanid bilden kann, dafs aber alles sich bildende Natriumamid im Momente seines Entstehens mit Hilfe der vorhandenen Kohle sofort in Cyanamid übergeführt wird. In dem Mafse, wie sich Cyanamid bildet, mufs die Temperatur entsprechend dem höheren Schmelzpunkt dieses Körpers langsam bis auf schliefslich etwa 600° erhöht werden. Doch ist auch bei dieser Temperatur im Gegensatz zu der für die direkte Cyanidbildung notwendigen, weit höheren Temperatur noch kein wesentlicher Verlust durch Zers. von Alkaliamid zu befürchten. Erst wenn alles Natrium, welches auch in Form von Natriumlegierungen, z. B. als Natriumbleilegierung, verwendet werden kann, in Cyanid umgewandelt u. nun so vor Verlusten geschützt ist, wird die Temperatur so weit (etwa bis auf 800°) erhöht, dafs nach der bekannten Drechselschen Rk. $Na_2N_2C + C = 2NaCN$ die Umwandlung in Cyanid eintritt. An Stelle von Kohle in fester Form, z. B. Holzkohle, können auch andere kohlenstoffhaltige Körper, welche den Kohlenstoff mechanisch oder chemisch gebunden halten und diesen im Sinne obiger Rkk. abzugeben imstande sind, verwendet

werden, indem man sie in fein verteilter Form, z. B. als gemahlene Holzkohle oder als Ruſs, mit dem Ammoniakstrom in das Metallbad einbläst.

Kl. 12i. Nr. 147933 vom 1/5. 1902. [17/12. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetalloxyden.* Zur Darst. der Alkalimetalloxyde, Na_2O und K_2O, in reiner Form werden die Alkalimetalle zunächst mit ihren Superoxyden innig vermahlen, wobei pulverförmige Mischungen entstehen, die dann leicht zur Umsetzung gebracht werden. Dieselben entzünden sich nämlich bei Luftzutritt von selbst oder lassen sich durch Anwärmen, z. B. durch ein Streichholz, einen erwärmten Draht oder dergl., entzünden. Die M. erhitzt sich alsdann ohne weitere äuſsere Wärmezufuhr bis zur hellen Rotglut, und es entsteht eine Schmelze von Alkalimetalloxyd, welche infolge der kurzen Reaktionsdauer und der Möglichkeit, die Unterlagen und Gefäſse kühl zu halten, frei von Verunreinigungen aus den Gefäſswandungen ist. Zweckmäſsig erfolgt diese Umsetzung unter möglichstem Abschluſs von Luft oder in einer indifferenten Gasatmosphäre, was besonders im Fall der Darst. des Kaliumoxyds zur Vermeidung einer Rückbildung von Superoxyd empfehlenswert ist.

Kl. 12o. Nr. 146456 vom 18/4. 1902. [1/12. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 138754 vom 2/7. 1901; vgl. C. **1903**. I. 546.)

Leopold Spiegel, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung.* An Stelle von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat oder Eisenoxydulcarbonat werden die in der Natur vorkommenden Ferrocarbonate, z. B. Spateisenstein mit *Glycerinarsensäurelsg.* behandelt.

Kl. 12o. Nr. 146690 vom 1/10. 1902. [1/12. 1903].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsäuren.* Während bei der Einw. von Chlorsulfosäure auf organische Carbonsäuren hauptsächlich Sulfoderivate entstehen, gelingt die Darst. der Carbonsäurechloride und der Säureanhydride in glatter Weise, wenn man die Carbonsäuren oder deren Salze und die Salze der Chlorsulfosäure genau oder annähernd in den entsprechenden molekularen Verhältnissen aufeinander wirken läſst. Die Umsetzung zu den Säurechloriden erfolgt in einzelnen Fällen schon beim Zusammenbringen der Salze ohne weitere Wärmezufuhr im Sinne der Gleichung: $RCOOMe + ClSO_3Me = RCOCl + Me_2SO_4$. Wendet man an Stelle von 1 Mol. Salz der organischen S. 2 Mol. an, so erhält man die entsprechenden Säureanhydride. — Die Salze der *Chlorsulfosäure* können in der Weise hergestellt werden, daſs man Chlorsulfosäure auf die berechnete Menge der entsprechenden Metallchloride unter Ausschluſs von Feuchtigkeit einwirken läſst u. zum Schluſs kurze Zeit auf etwa 150° erwärmt. Die so gewonnenen chlorsulfosauren Salze enthalten event. noch geringe Mengen der Ausgangsstoffe, sowie Spuren von Chlorwasserstoff etc., sind aber, abgesehen hiervon, bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien rein. Für das Gelingen des Verf. ist übrigens eine völlige Reinheit der chlorsulfosauren Salze nicht erforderlich. — Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *Acetylchlorid* aus wasserfreiem Natriumacetat oder aus wasserfreiem Eg. u. chlorsulfosaurem Natrium; von *Essigsäureanhydrid* aus Natriumacetat und chlorsulfosaurem Natrium, *Benzoylchlorid* und *Benzoesäureanhydrid* aus Benzoesäure oder Natriumbenzoat und chlorsulfosaurem Natrium.

Kl. 12o. Nr. 146946 vom 15/11. 1902. [26/11. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Darstellung von chlorierten Benzylsulfosäuren. Die Benzylsulfosäure und ihre Derivate geben in wss. Lsg. beim Behandeln mit Chlor kernsubstituierte Chlorbenzylsulfosäuren. Eine Abspaltung der Sulfogruppe, wie sie bei den Benzolsulfosäuren stattfindet, tritt also hier nicht ein u. ebensowenig eine anderweitige Veränderung der Seitenkette CH_2SO_3H. Es werden so Verbb. leicht zugänglich, die als Ausgangsprodd. für die Gewinnung von Farbstoffen von technischem Interesse sind. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, wss. Lsg. von benzylsulfosaurem Natrium scheiden sich die Natriumsalze von *o-* u. *p-Chlorbenzylsulfosäure* kristallinisch aus. Bei der fraktionierten Kristallisation der durch Umsetzung der Natriumsalze mit salzsaurem Anilin erhältlichen Anilinsalze erhält man schwerer l., flache Nädelchen des p-chlorbenzylsulfosauren Anilins, die bei 260° noch nicht schm., u. leichter l., o-chlorbenzylsulfosaures Anilin, das bei 249° schm. u. lange Nadeln bildet. Wird das Chlor unter Erhitzen auf dem Dampfbade eingeleitet, so entsteht *Dichlorbenzylsulfosäure*, deren Na-Salz sich in Form schwach gelblich gefärbter Blättchen ausscheidet; das Na-Salz ist in A. l. und kristallisiert auch aus A. in glänzenden Blättchen. Es liegt ein Gemenge von Isomeren vor, denn bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Dichlorbenzoesäuren, die, durch Vermittelung der Bariumsalze getrennt, sich als die Dichlorbenzoesäuren, COOH : Cl : Cl = 1 : 2 : 5 (F. 156°), 1,2,4 (F. 158°) u. 1,3,4 (F. 201—202°) erweisen. o-Chlorbenzylsulfonsaures Natrium (aus o-Chlorbenzylchlorid u. neutralem Sulfit) liefert in wss. Lsg. bei 90—100° mit Chlor eine *Dichlorbenzylsulfosäure*, deren Na-Salz aus A. mit 1 Mol. W. kristallisiert und in W. ll. ist; die Oxydation mit Permanganat führt zu einer Dichlorbenzoesäure vom F. 156°, die als identisch mit der 1,2,5-Dichlorbenzoesäure anzusprechen ist. Aus p-chlorbenzylsulfosaurem Natrium entsteht bei längerem Einleiten von Chlor in die h., wss. Lsg. ein Natriumsalz, das in h. W. sll. ist und, flache Nädelchen bildend, kristallisiert. In dem Salz liegt das Natriumsalz der Trichlorbenzylsulfosäure vor, aus der durch Oxydation mit Permanganat die Trichlorbenzoesäure, COOH : Cl : Cl : Cl = 1,2,4,5 (F. 163°), entsteht.

Kl. 12o. Nr. 147277 vom 17/7. 1902. [5/12. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 136872 vom 9/10. 1901; C. **1902**. II. 1438.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Anthrachinon-β-sulfosäure und primären aromatischen Aminen.* Gemäfs Patent 136872 erhält man durch Zusammentreten von β-Anthrachinonsulfosäure mit p-Toluidin neue Kondensationsprodukte, und zwar wird hierbei die Sulfogruppe nicht abgespalten. Es wurde nun gefunden, dafs obige Kondensation nicht nur mit p-Toluidin, sondern auch mit anderen primären aromatischen Aminen vor sich geht. Die Kondensation geht in vielen Fällen wesentlich glatter und leichter von statten, wenn man die Kondensation bei Gegenwart eines Kondensationsmittels (Borsäure) u. eines Reduktionsmittels (Zinnchlorür) vornimmt. Das Kondensationsprod. aus *Anthrachinon-β-sulfosäure* und Anilin kristallisiert aus Pyridin in orangegelben Nadeln, l. in h. A., Eg., Pyridin gelb; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt eine intensive blaue Fluoreszenz; beim Erhitzen wird die Lsg. gelb, u. die Fluoreszenz verschwindet. Mit o-Toluidin und mit m-Xylidin entstehen ganz ähnliche Prodd. Die Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 147633 vom 22/11. 1902. [21/12. 1903].

D. Vorländer und **E. Mumme**, Halle a/S., *Verfahren zur Darstellung von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure.* Phenylglycin-o-carbonsäure kann durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nicht leicht in Acetylphenylglycin-o-carbonsäure übergeführt werden. Bei kurzer Einwirkungsdauer bleibt die Phenyl-

glycin-o-carbonsäure gröfstenteils unverändert, und es entstehen nur sehr geringe Mengen der acetylierten Säure. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur oder nach mehrstündigem Erhitzen der Phenylglycin-o-carbonsäure mit den Acetylierungsmitteln bilden sich verschiedene gelbe oder braune Substanzen, aus denen keine Acetylphenylglycin-o-carbonsäure zu gewinnen ist. Es wurde nun gefunden, dafs sich *Phenylglycin-o-carbonsäure* leicht acetylieren läfst, wenn Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid bei Ggw. von Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff, einwirken. Hierdurch wird einerseits die bei Abwesenheit von Säuren nur träge verlaufende Reaktion beschleunigt, besonders bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, andererseits wird der ungesättigte Stickstoff der Glycincarbonsäure geschützt, und die Bildung der erwähnten gelben oder braunen Substanzen wird vermieden. An Stelle der Phenylglycin-o-carbonsäure können auch deren Additionsprodukte mit Säuren (vergl. M. SCHRÖDTER, Diss. Halle 1902, S. 42) angewendet werden.

Kl. 12p. Nr. 145602 vom 23/7. 1902. [24/12. 1903.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 139567 vom 7/2. 1902; C. **1903.** I. 745.)

Farbwerke vorm Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Reduktion der Bromsubstitutionsprodukte von Indigo.* Gemäfs Patent 139567 wird Indigo bei Gegenwart von Sulfiten elektrolytisch reduziert. Dieses Verfahren läfst sich auch auf die Bromsubstitutionsprodukte des Indigo anwenden, u. zwar sowohl auf *Mono-* als *Dibromindigo*, die durch Einw. von Brom auf Indigo bei Anwesenheit oder Abwesenheit von W.. bezw. wss. SS. oder durch Einw. von Brom auf Indigweifs oder aus bromiertem Indoxyl erhalten werden. Bromindigo entsteht auch, wenn man Bromwasserstoff in Ggw. von Indigo der Elektrolyse unterwirft; hierbei ist bemerkenswert, dafs sich eine Leukoverb. nicht bildet, so dafs elektrolytischer Wasserstoff in saurer Lsg. im allgemeinen ohne Einw. auf Bromindigo ist. Die Reduktion der verschiedenen Bromindigo erfolgt ebenso wie die des Indigo selbst unter den im Hauptpatent angegebenen Bedingungen, ohne dafs das Brom sich ganz oder teilweise bei der Elektrolyse abspaltet. Man erhält die Leukoverbb. der Bromindigo in festem, gut haltbarem Zustande: sie unterscheiden sich dem Aussehen nach nicht voneinander, verhalten sich vielmehr wie Indigweifs selbst.

Kl. 12p. Nr. 146947 vom 21/2. 1902. [1/12. 1903.]

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwefelreicher Spaltungsprodukte aus nativen und denaturierten Eiweifskörpern.* Spaltet man Eiweifskörper durch Erhitzen mit Schwefelalkalien in wss. Lsg. oder Suspension, so wird nur wenig Ammoniak abgespalten und die so erhältlichen Spaltungsprodd. besitzen einen erhöhten Schwefelgehalt gegenüber den Ausgangsmaterialien. Bei der Spaltung der Eiweifskörper mit Schwefelalkali entstehen im wesentlichen nebeneinander zwei Prodd. *A* und *B*, von denen *A* aus den Natronsalzlsgg. durch SS. fällbar, *B* nicht fällbar ist; die Mengenverhältnisse von *A* und *B* hängen von Temperatur und Dauer der Einw. des Schwefelalkali ab. Die Entfernung des Schwefelalkali aus den Reaktionsprodd. erfolgt am bequemsten durch Dialyse. Die Pseudosäure *B* wird aus ihrem Na-Salz durch Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt u. dieses nach der Dialyse durch Bariumhydroxyd zerlegt und die konz. Lsg. der freien S. durch viel A. gefällt. Bei Verwendung von *Ovalbumin* enthalten die Spaltungsprodd. 15—15,5% Stickstoff und 2—2,5% Schwefel. Die Prodd. aus *Serumalbumin* enthalten 2,6—3% Schwefel, diejenigen aus *Casein* 3—5,5% Schwefel. Die Eiweifsspaltungsprodd. besitzen die Eigenschaft, aus Schwermetallsalzen die Metalle und deren Oxyde in kolloidaler Form abzuscheiden. Durch die Erhaltung des Stickstoffgehalts stehen die Schwefelalbumosen den Prodd. der natürlichen Verdauung viel näher als die bisher bekannten Hydrolysierungsprodd. des Eiweifs. Die Produkte

sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden, namentlich zu dem Zwecke, um dem Organismus gröfsere Mengen Schwefel in leicht assimilierbarer Form zuzuführen.

Kl. 12p. Nr. 146948 vom 4/10. 1902. [2/12. 1903].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung der Monoalkylbarbitursäuren.* Die Monoalkylmalonsäureester werden mit Harnstoff durch Metallalkoholate zu Monoalkylbarbitursäuren kondensiert; man erhält so bessere Ausbeuten als bei der Kondensation von Monoalkylmalonsäuren mit Harnstoff durch Phosphoroxychlorid. Man erhält *Monoäthylbarbitursäure* aus Äthylmalonsäurediäthylester, Harnstoff und Natriumäthylat. *Monomethylbarbitursäure*, $C_5H_6O_3N_2$, aus Monomethylmalonsäurediäthylester, Harnstoff u. Natriumäthylat, kristallisiert aus h. W. in mikroskopisch kleinen, kurzen Prismen oder Platten, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, F. 202—203° (korr.). Beim Auflösen der S. in der berechneten Menge warmer Natronlauge entsteht ein Na-Salz, $C_{10}H_{11}O_6N_4Na$, das beim Erkalten in kleinen Nadeln auskristallisiert, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen u. Kristallwasser enthalten. Die Monoalkylbarbitursäuren sollen zur Bereitung der hypnotisch wirkenden Dialkylbarbitursäuren benutzt werden.

Kl. 12p. Nr. 146949 vom 27/2. 1903. [2/12. 1903].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren.* Während ein Gemisch von Dimethylmalonsäure und Harnstoff durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in Dimethylbarbitursäure verwandelt werden kann, führt das gleiche Verf. bei Diäthyl-, Dipropyl- und anderen kohlenstoffreicheren Dialkylmalonsäuren gemäfs Patent 144431 (C. **1903**. II. 812) zu den Ureïden der Dialkylessigsäuren, während gleichzeitig Kohlensäure entwickelt wird. Es wurde nun gefunden, dafs die Synthese der Dialkylbarbitursäuren allgemein leicht gelingt, wenn man erst die Dialkylmalonsäuren mit Chlorphosphor in die Chloride verwandelt u. diese dann mit Harnstoff erhitzt. Der neue Prozefs entspricht also der Gleichung:

$$(Alk.)_2C\langle\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\rangle CO = (Alk.)_2C\langle\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}\rangle CO + 2HCl.$$

Aus Diäthylmalonylchlorid und Harnstoff entsteht *Diäthylbarbitursäure;* aus Dipropylmalonylchlorid und Harnstoff *Dipropylbarbitursäure*, farblose Kristalle, F. 146°, korr.; aus Dimethylmalonylchlorid u. Harnstoff *Dimethylbarbitursäure* vom F. 278° (korr.).

Kl. 12p. Nr. 147278 vom 21/8. 1902. [14/12. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 146496 vom 9/7. 1902; C. **1903**. II. 1483.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Gemäfs Patent 146496 werden Dialkylbarbitursäuren durch Kondensation von Dialkylmalonestern mit Harnstoff gewonnen. Es hat sich nun gezeigt, dafs an Stelle des Harnstoffs bei dieser Rk. auch seine Acylderivate verwendet werden können, denn sie verbinden sich bei Ggw. von Metallalkoholaten mit den Dialkylmalonestern unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylgruppe und geben die gleichen Dialkylbarbitursäuren wie der Harnstoff selber.

Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus Acetylharnstoff, bezw. Propionylharnstoff und aus Butyrylharnstoff. Propionylharnstoff wird erhalten aus Propionylchlorid und Harnstoff; er schm. bei 209° (korr.).

Kl. 12p. Nr. 147279 vom 24/12. 1902. [14/12. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 146496 vom 9/7. 1902; früheres Zus.-Pat. 147278; siehe vorst.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren.* Das durch Patent 146496 geschützte Verfahren zur Darst. der CC-Dialkylbarbitur-

säuren beruht auf der Kondensation von Dialkylmalonestern mit Harnstoff durch die Wirkung von Metallalkoholaten. Es wurde nun gefunden, daſs an Stelle der Metallalkoholate auch die Alkalimetalle selbst und ferner die Amide der Alkalimetalle benutzt werden können. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der *CC-Diäthylbarbitursäure.*

Kl. 12p. Nr. 147280 vom 24/12. 1902. [14/12. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 146496 vom 9/7. 1902; vgl. frühere Zus.-Patente 147278 und 147279; siehe vorstehend.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Bei dem durch Patent 146496 geschützten Verf. wird die Vereinigung der Dialkylmalonester mit Harnstoff zu Dialkylbarbitursäuren durch Metallalkoholate in alkoh. Lsg. bewerkstelligt. Da der Prozeſs am besten bei einer über dem Siedepunkt des Alkohols liegenden Temperatur verläuft, so ist es notwendig, die Operation in geschlossenem Gefäſs auszuführen. Es wurde nun gefunden, daſs diese Unbequemlichkeit vermieden werden kann, wenn man an Stelle einer alkoh. Lsg. trockenes, gepulvertes Metallalkoholat zur Anwendung bringt, wobei sich der weitere Vorteil ergibt, daſs die beträchtliche, als Lösungsmittel dienende Menge von Alkohol erspart wird.

Kl. 12q. Nr. 146848 vom 18/8. 1900. [25/11. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 111866 vom 22/8. 1899; vgl. C. **1900**. II. 649, u. erstes Zus.-Pat. 121155, C. **1901**. II. 76.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitronitraminen, bezw. Nitraminen der Anthrachinonreihe.* Bei Unters. der Nitroderivate von Diamidoanthrachinonsulfosäuren gemäſs Pat. 108873 (vgl. C. **1900**. I. 1215), von Dialphyldiamidoanthrachinonen gemäſs Pat. 111866 u. von Dialphyldiamido- u. Monoalphylmonoamidoanthrachinonsulfosäuren gemäſs Pat. 121155 hat sich ergeben, daſs diejenigen des Patents 108873 einem anderen Typus angehören als diejenigen des Patents 111866. Während nämlich erstere Nitroverbb. gewöhnlicher Art wahre Nitroderivate mit fest gebundenen Nitrogruppen sind, enthalten letztere die Nitrogruppen teilweise fest, teilweise (in einzelnen Fällen ausschlieſslich) locker gebunden und sind durch eine mehr oder minder ausgesprochene Explosionsfähigkeit, bezw. Zersetzlichkeit charakterisiert. Dementsprechend lassen sich die Nitrogruppen teilweise oder ganz z. B. durch Erhitzen mit indifferenten Mitteln, wie Nitrobenzol, aromatischen KW-stoffen etc., Phenolen allein oder in schwefelsaurer Lsg. etc. aus dem Molekül eliminieren. Es können daher die Verbb. der zweiten Klasse als Nitramine betrachtet werden, welche aus den Amidoprodd. durch Substitution eines Amid-(Imid-)wasserstoffs gegen NO_2 hervorgegangen sind, und daher die Atomgruppe (bezw. -gruppen) —NH—NO_2, bezw. —N (Alphyl) —NO_2 ein oder mehrere Male enthalten. So gehören die in der Patentschrift 121155 beschriebenen Verbb. je nach der Menge der verwendeten Salpetersäure teils dem einen, teils dem anderen Typus an, und es hat sich weiter ergeben, daſs bei der Einw. beschränkter Salpetersäuremengen zunächst die im Kern substituierten Nitroderivate entstehen, u. erst dann, wenn diese Kernsubstitution vollendet ist, treten bei Anwendung überschüssiger Salpetersäure, die weiteren Nitrogruppen an den Aminstickstoff. Dementsprechend beruht die B. der nur im Kern nitrierten Verbb. des Patents 108873 auf der Abwesenheit gröſserer Mengen überschüssiger Salpetersäure, während diejenige der Nitronitraminderivate des Patents 111866 auf die Verwendung eines groſsen Salpetersäureüberschusses zurückzuführen ist. Ein Analoges gilt für die Prodd. des Patents 121155. Naturgemäſs können Nitronitramine durch überschüssige Salpetersäure nur in denjenigen Fällen entstehen, in welchen

noch durch NO_2 substituierbarer Kernwasserstoff vorhanden ist; wo dies nicht der Fall, tritt die Nitrogruppe nur an die Stelle von Wasserstoff der NH_2-Gruppe, und es resultieren reine Nitramine.

So liefern beispielsweise: *1,5-Diamidoanthrachinon* entsprechend Patent 108873 *Dinitrodiamido-* u. *Tetranitrodiamido-* und andererseits entsprechend Patent 111866 *Tetranitrodinitramidoanthrachinon; Dibrom-1,5-diamidoanthrachinon* entsprechend Patent 108873 *Dibromdinitrodiamido-* und andererseits entsprechend Patent 111866 *Dibromdinitrodinitramidoanthrachinon.* Dagegen wird *Tetrabrom-1,5-diamidoanthrachinon* direkt in *Tetrabromdinitroamidoanthrachinon* übergeführt. Begreiflicherweise verlaufen die beiden Arten von Rkk. nicht immer absolut getrennt, so daſs den Prodd. der einen Art leicht eine geringere Menge von Verbb. der anderen Art beigemengt sein kann. — Nach dem vorliegenden Zusatzpatent sollen nun noch diejenigen Nitramido- und Nitronitramidoanthrachinonderivate aus den nachbenannten Amidoanthrachinonderivaten durch Behandlung mit Salpetersäure (allein, in fl. oder in Dampfform), Salpeterschwefelsäure oder ähnlich wirkenden Nitrierungsmitteln im Überschuſs dargestellt werden, welche in den Patentschriften 118166 u. 121155 noch nicht beschrieben sind. Zur Verwendung gelangen demnach hier *Mono-* und *Diamidoanthrachinone* und deren Sulfosäuren, ferner die Halogensubstitutionsprodd. dieser Verbb. (siehe die Patentschriften 104901, 115048, 137783, 114840, 114262, 128196 u. 121155; vgl. C. **99**. II. 1038; **1900**. II. 1093; **1903**. I. 112; **1900**. II. 1092, bezw. 1143; **1902**. I. 507 u. **1901**. II. 76), u. die *Halogenmonoalphylamido-* u. *Halogendialphyldiamidoanthrachinone* sowie ihrer Sulfosäuren (vgl. die Patentschriften 115048, 106227 u. 113292; siehe C. **1900**. II. 1093; **1900**. I. 740 u. **1900**. II. 654). Diese Nitramine liefern in verschiedenster Richtung bisher unbekannte wertvolle Farbstoffe, sei es, daſs sie mit aromatischen Aminen kondensiert oder mit rauchender Schwefelsäure, mit Schwefelsäuresesquioxyd, Schwefelsäure und Borsäure behandelt oder einfach reduziert werden. Näher beschrieben sind die Einwirkungsprodd. von: 1. Salpeterschwefelsäure auf *1,5-Diamidoanthrachinon, 1,3-Diamidoanthrachinon* und *1,8-Diamidoanthrachinon*; 2. rauchender Salpetersäure auf *Dibrom-1,5-diamidoanthrachinon, Brom-1,5-di-p-toluidoanthrachinon*, Beispiel 3 des Patents 106227 (vgl. C. **1900**. I. 740), *Brom-α-p-toluidoanthrachinon*, Beispiel 2 des Patents 115048 (vgl. C. **1900**. II. 1093), *Brom-α-amidoanthrachinonsulfosäure*, Beispiel 1 des Patents 114262 (vgl. C. **1900**. II. 1143), *Brom-1,8-diamidoanthrachinondisulfosäure*, Beispiel 1 des Patents 128196 (vgl. C. **1902**. I. 507); 3. Salpetersäure von D. 1,52 auf *β-Amidoanthrachinon*. Die mit Salpeterschwefelsäure erhaltenen Prodd. zeigen eine gröſsere Wasserlöslichkeit als die mit Salpetersäure allein erhaltenen, sie dürfen demnach wohl als Sulfosäuren der Nitroderivate betrachtet werden.

Kl. 18b. Nr. 146204 vom 5/10. 1902. [24/11. 1903].

Israil Frumkin, Lodz (Rufsland), *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen flüssigen Eisens.* Behufs Reinigung des Eisens wird dasselbe in fl. Zustande durch einen App. gegossen, der aus einer Reihe in Zwischenräumen übereinander angeordneter Kegel und Trichter besteht, so daſs das Eisen nicht in Strahlen zerteilt, sondern in dünner Schicht über die Kegel und Trichter flieſst und frei von den Kegeln auf die Trichter und von diesen wieder auf die Kegel fällt, auf welchem Wege die Luft in innigste Berührung mit dem Eisen tritt, und dessen schädliche Bestandteile oxydiert, so daſs sich dieselben in der unter dem Apparat stehenden Sammelpfanne als Schlacke abscheiden.

Schluſs der Redaktion: den 21. Dezember 1903.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 21. Dezember 1903.

121. N. 5724. **Schwefelsäureanhydrid**, Verfahren zur Durchführung von Kontaktprozessen insbesondere zur Darstellung von —. H. H. Niedenführ, Halensee b. Berlin. 17/6. 1901.

121. T. 8992. **Schwefelkohlenstoff**, Verfahren zur Darstellung von — im elektrischen Ofen. Edward Randolph Taylor, Penn-Jan, V. St. A. 9/12. 1901.

21b. W. 19040. **Elektrodenmasse**, Verfahren zur Herstellung einer porösen harten, in Alkalien unlöslichen — aus Metalloxyden. Gustav Adolph Wedekind, Hamburg. 18/4. 1902.

21b. W. 20676. **Elektrodenmasse**, Verfahren zur Herstellung einer porösen, harten, in Alkalien unlöslichen — aus Metalloxyden oder Metallpulvern unter Zumischung von Metallchloriden; Zus. z. Anm. W. 19040. Gustav Adolph Wedekind, Hamburg. 21/3. 1903.

22a. B. 34579. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines beim Nachchromieren blau werdenden —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/6. 1903.

22d. A. 9726. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung gelber —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 11/2. 1903.

22e. B. 32333. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten der Homologen des —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/8. 1902.

22h. A. 8585. **Harz**, Verfahren zum Entfärben von —; Zus. z. Pat. 142459. Fritz Arledter, Hamburg. 3/1. 1901.

26a. St. 8073. **Leuchtgas**, Verfahren zur Erzeugung von — in mit Nebenräumen ausgestatteten Retorten. Georg Steinicke, Berlin. 25/2. 1903.

38h. R. 16945. **Konservieren**, Verfahren zum — von Holz. Guido Rütgers, Wien. 21/7. 1902.

40a. A. 8866. **Zinkerze**, Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden — durch Reduktion des Blei- und Silbergehaltes unter Verschlackung des Zinkgehaltes. John Armstrong, London. 25/3. 1902.

40a. E. 8575. **Zinkoxyd**, Verfahren zur Darstellung von — durch Auslaugen von gerösteten Zinkerzen oder anderen zinkhaltigen Massen mittels saurer Alkalisulfatlösungen und Ausfällen des Zinks aus den erhaltenen Laugen mittels Ammoniak. Francis Ellershausen und Richard Walsingham Western, London. 30/7. 1902.

40a. K. 25011. **Zinklauge**, Verfahren zur Herstellung einer — aus Zinkersen. Dr. Karl Kaiser, Berlin. 31/3. 1903.

40a. K. 25919. **Zinklauge**, Verfahren zur Herstellung einer — aus Zinkersen; Zusatz z. Anm. K. 25011. Dr. Karl Kaiser, Berlin. 8/9. 1903.

57b. B. 33502. **Gallus-Eisen-Lichtpauspapiere**, Verfahren zur Herstellung von —, auf welche die Entwickelungssubstanz trocken aufgetragen ist. Dr. Cl. Basler, Ludwigshafen a. Rh. 26/1. 1903.

57b. F. 17468. **Halogensilberemulsionen**. Verfahren zur Herstellung panchromatischer Platten oder — von besonders grosser Rotempfindlichkeit. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/4. 1903.

61a. D. 13887. **Ätzkalipatrone** für Atmungsvorrichtungen zum Reinigen der ausgeatmeten Luft von Kohlensäure und Wasserdampf. Drägerwerk, Heinr. & Bernh. Dräger, Lübeck. 5/3. 1903.

90b. M. 22563. **Zement**, Verfahren zur Herstellung von —. Karl Müller, Lüneburg. 1/12. 1902.

Klasse: 24. Dezember 1903.

12o. F. 15964. **Vanillin**, Verfahren zur Darstellung von — und analogen eine freie Phenolgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyden. E. L. Froger-Delapierre, Courbevoie, Seine, Frankr. 25/2. 1902.

12p. Sch. 18619. **Hexamethylentetramin**, Verfahren zur Darstellung von rhodanwasserstoffsaurem —. Dr. Schütz & Dr. von Closdt (chemische Fabrik), St. Vith, Eifel. 14/4. 1902.

22a. F. 17265. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus 1,5-Amidonaphtol; Zus. z. Anm. F. 16986. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/2. 1903.

22a. G. 16959. **Entwicklerfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —, die ein Amidoarylacidylbezw. Amidoarylamidoacidylradikal enthalten. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 24/5. 1902.

22c. K. 24311. **Trioxyphenylrosindulin**, Verfahren zur Darstellung eines —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 3/12. 1902.

22c. K. 25874. **Trioxyphenylrosindulin**, Verfahren zur Darstellung eines —; Zus. z. Anm. K. 24311. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 26/8. 1903.

22d. F. 17313. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle klar gelb färbenden —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main. 24/2. 1903.

22f. F. 17657. **Farblacke**, Verfahren zur Herstellung lichtechter —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30/5. 1903.

22i. C. 11165. **Leder**, Verfahren zur Vorbereitung von mineral- oder chromgarem — für die Leimbereitung. Chemische Düngerfabrik Vogtmann & Co., G. m. b. H., Hilchenbach i. W. 9/10. 1902.

53h. F. 16332. **Fette**, Verfahren zur Schlussbehandlung vorgereinigter, von freien Fettsäuren befreiter, stearin- und palmitinhaltiger — und Öle für Speisezwecke mittels gespannten Dampfes. Carl Fresenius, Offenbach a. M. 17/10. 1902.

80b. C. 11675. **Durchfärben**, Verfahren zum — natürlicher kristallinischer Steine wie Marmor. Chemisch-Technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. 24/4. 1903.

80b. N. 6636. **Kunststeine**, Verfahren zur Herstellung von —, usw. durch Brennen geformter Gemenge aus Ton und zerkleinertem Basalt, Granit, Diabas, Grauwacke, Gneis und dergl. Nassauische Tonwerke, G. m. b. H., Hannover. 4/8. 1903.

28. Dezember 1903.

12m. C. 11354. **Chromeisenstein**, Verfahren zur Umwandlung von — in Kaliumchromat. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M. 27/12. 1902.

12q. W. 19609. **Sulfaminsäuren**, Verfahren zur Darstellung von Salzen der — des Benzols und seiner Homologen. Dr. Hugo Weil, Basel. 15/9. 1902.

55b. B. 32106. **Zellstoff**, Verfahren zur Herstellung von — aus Stroh, Holz, Esparto, Schilfrohr usw. zur Behandlung schwer bleichbarer Faserstoffe, wie Jute, Manilahanf u. a., für Zwecke der Papierfabrikation. Carl Alfred Braun, Schmerold bei Gmund am Tegernsee. 19/6. 1902.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leis ungefährigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Max Stuhl,
Berlin N., Friedrichstr. 130.
Glastechnische Werkstätten
zur Anfertigung
feinster Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft und Technik.
Specialität: **Doppelwandige Gefässe für flüssige Luft.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien und wurde uns zur Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 2.
S. 71—136.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in **Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.**

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Osnabrück. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ramsay (W.), Das periodische Gesetz der Elemente 71.

Bogdan (P.), Einfluſs von Nichtelektrolyten auf die Dampftension der Essigsäure in einem Lösungsmittel 71.

Dunstan (A. E.) und Jemmet (W. H. C.), Viskosität von Flüssigkeitsgemischen 72.

Steele (B. D.) und MacIntosh (D.), Leitfähigkeit von Substanzen, die in gewissen verflüssigten Gasen gelöst sind 72.

Vandenberghe (A.), Dissociation gelöster Körper 73.

Przibram (K.), Entladung in Gasgemischen 73.

Anorganische Chemie.

Burt (B. C.), Dampfdrucke von Schwefelsäurelagg. 74.

Burrows (Geo. H.), Elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat 74.

Mac Crae (J.), Wechselwirkung zwischen Chlorsäure und Jodwasserstoffsäure 75.

Cooke (W. T.), Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure 75.

Clayton (E. G.), Experimente mit Phosphorsesquisulfid 76.

Burgess (C. H.) und Holt jun. (A.), Verhalten von Metalloxyden gegen geschmolzenes Borsäureanhydrid 76.

Simmonds (C.), Konstitution gewisser Silikate 77.

Kalischer (S.), Kristallinische Struktur der Metalle 77.

Zerban (F.), Radioaktives Thor 78.

Trillat (A.), Aktivierende oder paralysierende Einflüsse, welche auf das als metallisches Ferment geltende Mangan ausgeübt werden 78.

Schweitzer (A.), Beeinflufst der Magnetismus die chemischen Rkk. bei Silberhalogen- und lichtempfindlichen Eisensalzen? 78.

Pélabon (H.), Schmelzbarkeit der Gemische von Wismutsulfür und Silbersulfid, von Wismutsulfür und Antimontrisulfid 79.

Organische Chemie.

Willgerodt (C.), Ableitung organischer Verbb. mit mehrwertigem Jod von wirklich existierenden oder auch von hypothetischen anorganischen Jodverbb. 79.

Armstrong (H. E.), Mechanismus der Verbrennung 80.

Benson (Cl. C.), Zus. der Oberflächenschicht wässrigen Amylalkohols 80.
Diels (O.) und Abderhalden (E.), Abbau des Cholesterins 80.
Auger (V.), Systematische Alkylierung des Arseniks 80.
Robertson (P. W.), Fettsäuren und ihre Derivv. in Phenollsg. 81.
Jorissen (W. P.) u. Reicher (L. Th.), Oxydation der Oxalsäure mittels freien und gebundenen Sauerstoffs 81.
Mac Crae (J.), Drehvermögen des Äpfelsäurediamids, Äpfelsäuredi-n-propylamids und Äpfelsäuredibenzylamids 82.
Frankland (P. F.) und Ormerod (E.), Einfluſs cyklischer Radikale auf optische Aktivität: Weinsäure-ar- und -ac-tetrahydro-β-naphtylamid, -furfurylamid u. -piperidid 83.
Frankland (P. F.) u. Slator (A.), Einfluſs verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität des Weinsäureamids 83.
Simon (L. J.), Oxalessigsäure 85.
Morrell (R. S.) und Crofts (J. M.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate bei Ggw. von Ferrosulfat 85.
Armstrong (E. F.), Beziehung der stereoisomeren α- und β-Glucoside zu den entsprechenden Glucosen 86.
Lowry (T. M.), Mutarotation der Glucose 87.
Reichard (C.), Einw. des Kaliumrhodanats auf Ammoniumheptamolybdat 87.
Steele (B. D.), Rkk. des Vanadintetrachlorids 87.
Crossley (A. W.), 3,5-Dichlor-1,1,2-trimethyl-$\Delta^{3,4}$-dihydrobenzol 88.
Jones (H. O.), Isomerie und optische Aktivität fünfwertiger Stickstoffverbb. 88.
Jacobson (P.) u. Hugershoff (A.), Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazoverbb. 88.
Jacobson (P.), Franz (G.) und Zaar (K.), Saure Reduktion des o-Toluolazophenetols und der Brombenzolazophenetole 90.
Green (A. G.) und Perkin (A. G.), Polythiosulfosäuren von p-Diaminen 92.
Boyd (D. R.), Einw. von Phosphortrichlorid auf die aromatischen ÄÄ. des Glycerins 92.
Ruhemann (S.), Kondensation von Phenolen mit Estern ungesättigter Säuren 92.
Auwers (K.), Aromatische Oxyketone 93. — Darst. und Verseifung von Phenoläthern nach der Gattermannschen Methode 93.
Cohen (J. B.) u. Briggs (S. H. C.), Drehung der Menthylester der isomeren Chlorbenzoesäuren 94.
Morrell (R. S.) und Bellars (A. E.), Benzylidenanilinacetessigsäureäthylester 94.
Henderson (G. G.), Gray (Th.) u. Smith (E.), Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid 95.
Goulding (E.), Bestandteile des flüchtigen Öles der Rinde von Cinnamomum pedatinervium aus den Fidjiinseln 95.
Gomberg (M.) u. Davis (G. T.), Triphenylmethylacetat 95.
Gomberg (M.), Existenzfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind 96.
Gaebelé (R.), Phtalone 96.
Steele (B. D.), Dynamisches Studium der Friedel-Craftsschen Rk. 98.
Meldola (R.), Eyre (J. V.) u. Lane (J. H.), Isomere Aminoamidine der Naphtalinreihe 99.
Hibbert (H.) u. Sudborough (J. J.), Additionsverbb. des s-Trinitrobenzols mit alkylierten Arylaminen 99.
Jowett (H. A. D.) und Potter (Ch. E.), Konstitution der Chrysophansäure und des Emodins 100.
Friedländer (P.) und Schick (G.), Neue Anthracenfarbstoffe 101.
Binz (A.) und Walter (A.), Zink-Kalkküpe 101.
Rupe (H.) u. Porai-Koschitz (A.), Chromophore Gruppierungen. Methinammoniumfarbstoffe 102.
Fosse (R.), Kuppelung der Dinaphtopyrylsalze mit den Phenolen 103.
Pictet (A.), Synthese des Nikotins 104.
Tebb (M. Ch.), Fällung der Proteïde durch A. und gewisse andere Reagenzien 104.

Physiologische Chemie.

Marek (J.), Milchsaft von Asclepias syriaca L. 105.
Schidrowitz (Ph.), Proteolytische Enzyme des Malzes 105.
Hopkins (C. G.), Smith (L. H.) und East (E. M.), Chemische Zus. verschiedener Teile des Maiskornes 106.
Loew (O.), Vertretbarkeit von metallischen Elementen in Pilzen 108.
Borchardt (L.), Zuckerbildendes Ferment der Leber 108.
Loew (O.), Ist die Bezeichnung „Hämase" für Blutkatalase gerechtfertigt? 108.
Dakin (H. D.), Prodd. der proteolytischen Wirkung eines in den Zellen der Nieren enthaltenen Enzyms 108.
Umber (F.), Abänderung chemischer Eigenart durch partiellen Eiweiſsabbau im Körper 109.
Sherman (H. C.), Einfluſs der Nahrung, Muskelbewegung und Schlaflosigkeit auf die B. von Harnsäure beim Menschen 109.
Milroy (T. H.), B. von Harnsäure bei den Vögeln 110.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kasparek (Th.), Beurteilung des Tränkwassers vom Standpunkte der Physiologie und Hygiene der Haussäugetiere 110.
Pick (P.), Wie behandelt man am zweckmäſsigsten die Milch in der Margarinefabrikation? 110.
Ulzer (F.) und Pastrovich, Kakaobuttersatz 111.
Balland, Gewürze aus den französischen Kolonien (Muskat, Piment, Pfeffer, Vanille) 111.

Mineralogische und geologische Chemie.

Van't Hoff (J. H.) und Farup (F.), Auftreten der Kalksalze Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25° 113.

Gössl (J.), Pseudomorphose von Quarz nach Kalkspat oder Dolomit 113.

Butureanu (V. C.), Chemische Zus. der Granite von Dobrogea 113. — Chemische Zus. des Riebeckits 113.

Cadere (D.), Eruptivgesteine der Borca 113.

Hezner (L.), Eklogite und Amphibolite, mit besonderer Berücksichtigung der Vorkommnisse des mittleren Ötztales 114.

Hirzel, Erdöl und Asphalt auf den Inseln Pedernales, Pesquero und del Plata in Venezuela 114.

Nicolau (Th.), Geologische und balneologische Mitteilungen 115.

Analytische Chemie.

Vaillant (P.), Farbe der wässrigen Methylorangelsgg. und der Farbenwechsel, welchen die Säuren hervorrufen 115.

Heidenhain (M.), Verwendung des Congo und anderer Amidoazokörper, sowie über neue Neutralfarben 115.

Harz (C. O.), Paraffinöl als Ersatz für Canadabalsam zu mikroskopischen Dauerpräparaten 116.

Heidenhain (M.), Nilblaubase als Reagens auf die Kohlensäure der Luft und über die Einw. von Farbsäuren auf Zellulose, A. und Aceton, mit Beiträgen zur Theorie der histologischen Färbungen 116.

MacLachlan (J.), Rkkt. des Wasserstoffsuperoxyds 117.

Barlow (W. E.), Best. des Schwefels in Pflanzensubstanzen und anderen organischen Stoffen 118.

Demon (C.), Best. des Ammoniaks im Harn 119.

Jones (H. O.) u. Carpenter (F. W.), Best. des Hydroxylamins 119.

Montemartini (C.) u. Mattucci (G.), Quantitative Best. des Rubidiums und des Cäsiums 119.

v. Knorre (C.), Trennung des Chroms von Eisen und Aluminium 120.

Hollard und Bertiaux, Einfluß der Gase auf die Trennung der Metalle durch Elektrolyse: Trennung des Nickels und Zinks 121.

Planès (P.), Kolorimetrische Best. des Wismuts 121.

Meillère (G.), Zwei Farbenrkk. des Yohimbins 122.

Utz, Zwei Farbenrkk. des Yohimbins 122. — Verwendung von Phenolphtalin zum Nachw. einer Erhitzung der Milch 122.

Lahache, Gereinigte Kokosnußbutter 122.

Dufau (E.), Nachw. von Eiweiß im Harn 123.

Kley (P.), Analyse der Alkaloide 123.

Bredemann (G.), Gehalt des Semen Colchici und des Bulbus Colchici an Alkaloiden und über zweckmäßige Methoden zur Best. dieses Alkaloidgehalts 124.

Hirschsohn (E.), Unterscheidung des künstlichen Terpentins von natürlichem Terpentin 124. — Verfälschung des Birkenteers 125.

Technische Chemie

Mühlhaeuser (O.), Progressive Magerung der Tone mit Chamottesand 125.

Schwab (F. J.) und Baum (L.), Elektrolytische Kupferraffination 126.

Lewkowitsch (J.), Theorie des Verseifungsprozesses 126.

Lumière (A. u. L.) u. Seyewetz (A.), Zus. der durch Chromsalze unlöslich gemachten Gelatine und über die Theorie der Belichtung der mit Metallchromaten versetzten Gelatine 126.

de Micheli (P.), Einfluß der Mercerisation auf Oxyzellulose 126.

Gnehm (R.), Fleckenb. auf Seidenstoffen 127.

Parker (J. G.) und Blockey (F. A.), Vergleich des Gerbwertes verschiedener Myrobalanensorten 127.

Parker (J. G.) und Leech (F.), Vergleich des Gerbwertes von griechischer und Smyrnavalonia und der Werte ihrer Becher und Schuppen 127.

Lamb (Ch.), Ameisensäure in der Lederfärberei 128.

Wood (J. T.), Wissenschaft und Gerberei 128.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Pseudojonon durch „Kondensation" von Citral mit Aceton unter Ausschluß von W. 128*.

Weil (H.), Darst. von Sulfaminsäuren (bezw. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester 128*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Überführung der aromatischen Amidocarbonsäureester in wasserlösliche, kristallisierte Verbb. 130*. — Darst. von Oxydiarylsulfiden 130*.

Ritsert (E.), Darst. von Verbb. aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenolsulfosäuren 131*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von 1,5- und 1,8-Nitroamidoanthrachinon 132*.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. von 1,8-Chlornaphtylamin und dessen Sulfosäuren 132*.

Lilienfeld (M.), Darst. von Nitro- und Amido-KW-stoffen 133.

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Trennung der Phenole des Steinkohlenteers von den Neutralölen 134*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Elektrolytische Darst. von Aminen der Fettreihe 134*. — Darst. der 2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure 135*. — Darst. eines Diazofarbstoffs für Wolle aus o-o-Diamido-p-phenolsulfosäure 135*.

Vogt & Cie., Aluminiumbronze zur Darst. von Rakeln 136*.

Ring (E.), Darst. eines haltbaren Melassefuttermittels aus Magermilch 136*.

Bibliographie 136.

Namenregister.

Abderhalden, E. 80.
Armstrong, E. F. 86.
Armstrong, H. E. 80.
Auger, V. 80.
Auwers, K. 93.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 132.
Balland 111.
Barlow, W. E. 118.
Baum, I. 126.
Bellars, A. E. 94.
Benson, Cl. C. 80.
Bertiaux 121.
Binz, A. 101.
Blockey, F. A. 127.
Bogdan, P. 71.
Borchardt, L. 108.
Boyd, D. R. 92.
Bredemann, G. 124.
Briggs, S. H. C. 94.
Burgess, C. H. 76.
Burrows, G. H. 74.
Burt, B. C. 74.
Butureanu, V. C. 113.
Cadere, D. 113.
Carpenter, F. W. 119.
Chem. Fabrik Ladenburg 134.
Clayton, E. G. 76.
Cohen, J. B. 94.
Cooke, W. T. 75.
Crofts, J. M. 85.
Crossley, A. W. 88.
Dakin, H. D. 108.
Davis, G. T. 95.
Demon, C. 119.
Diels, O. 80.
Dufau, E. 123.
Dunstan, A. E. 72.
East, E. M. 106.
Eyre, J. V. 99.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 128. 132.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 130. 134. 135.
Farup, F. 113.
Fosse, R. 103.
Frankland, P. F. 83.
Franz, G. 90.
Friedländer, P. 101.
Gaebelé, R. 96.
Gnehm, R. 127.
Gössl, J. 113.
Gomberg, M. 95. 96.
Goulding, E. 95.
Gray, Th. 95.
Green, A. G. 92.
Heidenhain, M. 115. 116.
Harz, C. O. 116.
Henderson, G. G. 95.
Hezner, L. 114.
Hibbert, H. 99.
Hirschsohn, E. 124. 125.
Hirzel 114.
Hollard 121.
Holt jun., A. 76.
Hopkins, C. G. 106.
Hugershoff, A. 88.
Jacobson, P. 88. 90.
Jemmet, W. H. C. 72.
Jones, H. O. 88. 119.
Jorissen, W. P. 81.
Jowett, H. A. D. 100.
Kalischer, S. 77.
Kasparek, Th. 110.
Kley, P. 123.
Knorre, C. v. 120.
Lahache 122.
Lamb, Ch. 128.
Lane, J. H. 99.
Leech, F. 127.
Lewkowitsch, J. 126.
Lilienfeld, M. 133.
Loew, O. 108.
Lowry, T. M. 87.
Lumière, A. 126.
Lumière, L. 126.
Mac Crae, J. 75. 82.
Mac Intosh, D. 72.
Mac Lachlan, J. 117.
Marek, J. 105.
Mattucci, G. 119.
Meillère, G. 122.
Micheli, P. de 126.
Milroy, T. H. 110.
Meldola, R. 99.
Montemartini, C. 119.
Morrell, R. S. 85. 94.
Mühlhaeuser, O. 125.
Nicolau, Th. 115.
Ormerod, E. 83.
Parker, J. G. 127.
Pastrovich 111.
Pélabon, H. 79.
Perkin, A. G. 92.
Pick, P. 110.
Pictet, A. 104.
Planès, P. 121.
Porai-Koschitz, A. 102.
Potter, Ch. E. 100.
Pribram, K. 73.
Ramsay, W. 71.
Reichard, C. 87.
Reicher, L. Th. 81.
Ring, E. 136.
Ritsert, E. 131.
Robertson, P. W. 81.
Ruhemann, S. 92.
Rupe, H. 102.
Schick, G. 101.
Schidrowitz, Ph. 105.
Schwab, F. J. 126.
Schweitzer, A. 78.
Seyewetz, A. 126.
Sherman, H. C. 109.
Simmonds, C. 77.
Simon, L. J. 85.
Slator, A. 83.
Smith, E. 95.
Smith, L. H. 106.
Steele, B. D. 72. 87. 98.
Sudborough, J. J. 99.
Tebb, M. Ch. 104.
Trillat, A. 78.
Ulzer, F. 111.
Umber, F. 109.
Utz 122.
Vaillant, P. 115.
Vandenberghe, A. 73.
Van't Hoff, J. H. 113.
Vogt & Cie. 136.
Walter, A. 101.
Weil, H. 128.
Willgerodt, C. 79.
Wood, J. T. 128.
Zaar, K. 90.
Zerban, F. 78.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 31. Dezember 1903.

12i. B. 26086. **Röstgase**, Verfahren zum Reinigen von — aus Schwefel oder schwefelhaltigem Material. Paul Babatz, Rheingönheim. 11/8. 1899.

12i. N. 6606. **Steinsalz**, Verfahren zur Brikettierung von —. Theodor Neimke, Leopoldshall-Stassfurt. 17/2. 1903.

12k. W. 20720. **Cyanwasserstoff**, Verfahren zur Darstellung von — aus Ammoniak und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen unter Benutzung einer Kontaktsubstanz. Dr. Herman Charles Woltereck, London. 2/6. 1903.

12o. B. 33333. **p-Amidoformylphenylglycin**, Verfahren zur Darstellung von — aus Formylphenylglycin; Zus. z. Anm. B. 33256. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 3/1. 1903.

12o. B. 33763. **Acetylphenylglycin-o-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung der —. Zus. zum Pat. 122478. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25/2. 1903.

12o. H. 30864. **Chloralacetonchloroform**, Verfahren zur Darstellung von —. F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel. 3/7. 1903.

12p. B. 32686. **Xanthinderivate**, Verfahren zur Darstellung von —. C. F Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 1/10. 1902.

12p. B. 33291. **3¹,8-Dichlorcaffeïn**, Verfahren zur Darstellung von —. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 23/12. 1902.

12p. C. 11030. **Alkamine**, Verfahren zur Darstellung von Estern der —. Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Co., Braunschweig. 6/8. 1902.

22a. A. 9995. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten — aus 2,3-Oxynaphtoësäure. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 11/5. 1903.

22a. C. 11636. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwarzer sekundärer — für Wolle mit 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure in Mittelstellung. Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 8/4. 1903.

22a. F. 16779. **Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von schwarze Baumwolle direkt färbenden – aus Monoacetyltriamidobenzol. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/10. 1902.

22b. B. 34876. **Acridinreihe**, Verfahren zur Darstellung von orangegelben Farbstoffen der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25/7. 1903.

22b. B. 34944. **Acridinreihe**, Verfahren zur Darstellung von orangegelben Farbstoffen der —; Zus. z. Anm. B. 34876. Badische Anilin- und Soda Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 4/8. 1903.

22e. B. 32334. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des — und seiner Homologen; Zus. z. Anm. B. 32333. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/8. 1902.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. **Nr. 2.** **13. Januar.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

William Ramsay, *Das periodische Gesetz der Elemente.* Trotzdem die im periodischen System angeordneten Elemente unverkennbar gewisse Regelmäßigkeiten besitzen, so ist doch bisher stets der Vers., zwischen ihnen einfache allgemein gültige arithmetische Beziehungen zu schaffen, mißlungen. Gewisse Unregelmäßigkeiten der Atomgewichtszahlen lassen sich nicht bestreiten. Vf. bespricht die Frage ob diese davon herkommen können, daß die Atomgewichte selbst veränderliche Größen seien, und erwähnt einige Verss., diese Frage auf dem Wege des Experiments zu entscheiden, ohne daß bisher eine gesicherte Antwort gefunden worden wäre. Auch die Edelgase zeigen Unregelmäßigkeiten in ihren Atomgewichtszahlen. Das Studium des Thoriums und Radiums ist für die Frage der Unveränderlichkeit der Atomzahlen von großer Bedeutung geworden. Denn möglicherweise spaltet sich Radium, indem es ausstrahlt, tatsächlich in Helium und ein anderes, noch unbekanntes Element. Ebensogut könnten dann aber auch die anderen Elemente mit hohen Atomgewichten, wie Th oder Ur, in fortwährender Spaltung begriffen sein, so daß also die Atomgemichte nicht unveränderliche Größen wären. Vorerst müsse man aber die Zers.-Prodd. kennen lernen, ehe man sich weiteren Spekulationen hingeben könne. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 449—55. Nov. 1903. Vortrag auf der 75. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Kassel.) Woy.

P. Bogdan, *Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Dampftension der Essigsäure in einem Lösungsmittel.* (Vgl. Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **2**. 95; C. **1903**. II. 1.) Die Methode der vorliegenden Unters. beruht darauf, daß das Teilungsverhältnis eines Stoffes *A* zwischen zwei nicht mischbaren Fll. *B* u. *C* durch Zusatz eines vierten Stoffes *D*, der nur in der einen Schicht l. ist und hier die Dampfspannung des gel. Stoffes beeinflußt, verändert wird, bis die Dampfspannungen beider Schichten wieder gleich geworden sind. Je nachdem in der einen Lsg. Association der Molekeln stattfindet oder nicht, sind verschiedene Fälle realisiert, die vom Vf. mathematisch behandelt werden. — In den praktisch untersuchten Beispielen war die eine Fl. (*B*) immer W., die andere (*C*) Bzn. oder Isoamylacetat, die bezüglich der darin gel. Essigsäure (*A*) im Gleichgewicht standen; der Einfluß eines Stoffes *D* äußert sich im allgemeinen in einer Veränderung des Säuretiters der wss. Schicht, die leicht ermittelt werden kann, und aus der das Verhältnis der Dampfdrucke u. die relative *molekulare Löslichkeitserniedrigung* berechnet wird.

Von den zahlreichen Resultaten aus den nach verschiedener Richtung (Konzentration, Temperatur etc.) variierten Verss. können hier nur die wichtigsten angeführt werden. Die molekulare Löslichkeitserniedrigung ist für eine gegebene Substanz *D* unterhalb einer bestimmten Konzentration konstant; sie beträgt für Ä. 3,5, Äthylacetat 3,7, Isobutylacetat 3,3, Isoamylacetat 3,0, Nitrobenzol 0,38, Chlf. 0,28, Toluol 0,14, Äthylenbromid 0,14. Hierbei zeigt sich, daß die Reihe der Löslichkeitserniedrigung der Reihe der molekularen Löslichkeit parallel geht, ohne daß jedoch

bestimmte quantitative Beziehungen herrschen. Fremdstoffe, welche die Dampftension einer gel. Substanz erniedrigen, erhöhen die Löslichkeit dieses Stoffes. Aus den Löslichkeitsbestst. wie aus kryoskopischen Verss. an Fl.-Gemischen folgt allgemein, daſs gegenseitige Löslichkeit zweier Substanzen identisch ist mit einer Association ihrer Molekeln, daſs also Lagg. durch Association der Molekeln des gel. und des lösenden Stoffe zu Stande kommen. „Lagg. sind demnach wirkliche chemische Verbb. zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel". (Wird fortgesetzt.) (Ann. scient. de l'Univ de Jassy **2**. 302—27. Okt. 1903.) MITTASCH.

A. E. Dunstan u. **W. H. C. Jemmet**, *Vorläufige Mitteilung über die Viskosität von Flüssigkeitsgemischen.* Es wurden drei typische Flüssigkeitsgemische untersucht, u. zwar 1. Äthylacetat u. Benzol, 2. Benzol u. Äthylalkohol, 3. Äthylalkohol u. Wasser. Bei dem ersten, aus einem Paar sich nicht associierender, unimolekularer Fll. bestehenden Gemisch war die Viskosität eine additive Eigenschaft, und es resultierte eine fast geradlinige Kurve, die eine geringe Konkavität aufwies. Keine Fl. wirkt stark auf die andere ein, die Konkavität ist wahrscheinlich ein Zeichen von schwacher Association. Ein ähnliches Resultat ergab sich im Fall eines Gemisches aus Bzl. und CS_2. — Bei dem zweiten, nur den A. als sich associierenden Bestandteil enthaltenden Gemisch zeigte sich ein Minimum dort, wo ca. 6% A. zugegen waren; der übrige Teil der Kurve war normal. Das Minimum beruht vermutlich auf einer weiteren Association von Alkoholmolekülen. — Im dritten Fall sind beide Fll. sich associierende, u. es wurde mit wachsendem Prozentgehalt beider Bestandteile eine deutlich ausgeprägte Zunahme der Viskosität beobachtet; dieselbe erreichte ihren Höhepunkt bei einem Maximum, welches einem Alkoholgehalt von 55,88% entsprach. Bei diesem Punkt ist das Verhältnis des A. zum W. nahezu ein solches, daſs auf 2 Mol. H_2O 1 Mol. C_2H_6O kommt. Bei dem Gemisch Alkohol-Wasser dissociiert möglicherweise eine jede Substanz die associierten Moleküle der anderen und gibt so Veranlassung zur Entstehung einer vermehrten Anzahl aktiver Teilchen. JONES und MURRAY (Amer. Chem. J. **30**. 193; C. **1903**. II. 927) haben eine solche Dissociation bei mehreren sich associierenden Körpern beobachtet. Die allmähliche Zunahme der Viskosität bis zu einem dem Gemisch $2H_2O$—C_2H_5OH entsprechenden Maximum würde hierdurch erklärt werden. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 215—16. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

B. D. Steele und **D. Mac Intosh**, *Leitfähigkeit von Substanzen, die in gewissen verflüssigten Gasen gelöst sind. Vorläufige Mitteilung.* Es wurde das Verhalten von Salzlagg. in HCl, HBr, HJ, H_2S und PH_3 studiert. Mit Rücksicht auf die bekannte Dissociation der in HF, H_2O oder verflüssigtem NH_3 gel. Salze wurde vorausgesetzt, daſs auch die genannten Lösungsmittel sich alle als ionisierende Media verhalten würden; indes erwies sich diese Annahme nur teilweise als zutreffend. In HCl-Lsg. leiten NaCl, KJ, $FeCl_3$ und H_2O überhaupt nicht, $KMnO_4$, Na-Acetat, NH_4-Oxalat u. NH_4Cl vermindern den Widerstand nur in sehr geringem Maſse, wogegen KCN und einige Haloidsalze von Aminen stark leitende Lagg. geben. — Trichloressigsäure, NaCl und H_2O leiten in HBr-Lsg. nicht, KJ und KBr leiten sehr schwach, während NH_4-Acetat, KCN, Diäthylammoniumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid gut leiten. — KCN, KJ, Phosphoniumjodid und H_2O vermindern den Widerstand einer HJ-Lsg. nicht, die Haloidsalze der Amine reduzieren ihn erheblich. — In H_2S-Lsg. erweisen sich HCl, H_2SO_4, NaCl und Na-Sulfid als nichtleitend, NH_4Cl leitet nur schwach, NH_4-Sulfid und die Salze der Amine vermindern den Widerstand des Lösungsmittels in erheblichem Maſse. — Der Widerstand von PH_3 wird durch PH_4J, KJ, Na-Acetat, NH_4-Acetat, KCN und die Salze der Amine nicht merklich verringert. — Die Salze einiger Ammoniumbasen

reduzieren den Widerstand der vier erstgenannten Lösungsmittel in hohem Grade, verringern aber den des verflüssigten Phosphids nicht; überhaupt hat sich bisher kein Salz gefunden, welches den Widerstand dieses Lösungsmittels wesentlich beeinflufste. — Ob die angeführten Fälle von Nichtleitung auf Unlöslichkeit der Salze oder darauf beruhen, dafs in der Lsg. keine Ionisierung statthat, kann zunächst nicht festgestellt werden, doch werden mit den genannten Lösungsmitteln systematische quantitative Unterss. ausgeführt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 220—21. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

Ad. Vandenberghe, *Dissociation gelöster Körper. III.* In früheren Arbeiten (Bull. Acad. roy. Belgique **99**. 657; **1900**. 206; C. **1900**. I. 391) hat Vf. gezeigt, dafs der Einfluſs von Konzentration und Temperatur auf molekulare Association und Dissociation in Lsg. derselbe ist wie bei Gasen. Durch die vorliegende Unters. sollte festgestellt werden, ob auch, wie bei jenen, Fremdstoffe ohne Einw. auf den Grad der Dissociation sind. Hierbei wurden folgende zwei Fälle ins Auge gefafst: 1. Zu einer Lsg. einer associationsfähigen Substanz wird eine bestimmte Menge eines nicht associierenden Stoffes zugefügt oder umgekehrt. 2. Zu einer Lsg. einer associationsfähigen Substanz wird eine zweite ebensolche Substanz gegeben. — Die Verss. wurden nach der Siedemethode in der Weise ausgeführt, dafs zu einer bestimmten Menge Lösungsmittel (meist Methylalkohol) wiederholt bestimmte Mengen erst des einen und dann des anderen Stoffes gegeben wurden und jeweils die Kp-Erhöhung und hieraus das scheinbare Molekulargewicht des betreffenden Stoffes ermittelt wurde.

Bei dem Falle 1 wurden Naphtalin, Kampfer und Harnstoff (als associierende Stoffe) in verschiedenen Konzentrationen u. Verhältnissen mit Benzoesäure, Salicylsäure, Urethan oder Acetamid zusammengebracht, wobei stets das Molekulargewicht des associationsfähigen Stoffes durch Ggw. des nicht associierenden scheinbar erhöht wurde (nicht aber das des letzteren durch ersteren). Die molekulare Association wird durch den Fremdstoff proportional dessen Konzentration verstärkt; die Zufügung des nicht associierenden Stoffes wirkt also wie eine Erhöhung der Konzentration des associierenden, oder wie eine partielle Entziehung des Lösungsmittels. Dafs dieses Resultat im allgemeinen nicht durch das Eintreten chemischer Verbb. zwischen beiden gel. Stoffen bedingt ist, wird durch Auflösung in einem nicht associierenden Lösungsmittel (Aceton) erwiesen; auch ist es nach besonderen Verss. ausgeschlossen, dafs der nicht associationsfähige Stoff bei hohen Konzentrationen sich polymerisiert. — Bei dieser Gelegenheit wurde beobachtet, dafs das *Raoultsche Gesetz* (für Benzoesäure u. Salicylsäure) selbst noch für 60%ige Lsg. gilt.

Im zweiten Falle wurden verschiedene Kombinationen folgender Stoffe untersucht: Bromkampfer, Naphtalin, Acetamid, Bensil, Harnstoff. Bei Stoffpaaren dieser Gruppe findet eine wechselseitige Verstärkung der Association durch gleichzeitige Ggw. statt. — Die Erhöhung der Versuchstemperatur hat, wie Verss. mit Äthyl- und Propylalkohol zeigen, keinen Einfluſs auf die Verstärkung der molekularen Association durch Fremdstoffe. Bei Bromäthyl, Brompropyl und Bromisobutyl als Lösungsmittel ist der geschilderte Einfluſs von Fremdstoffen auf associationsfähige Stoffe geringer, was jedenfalls mit der eigenen beträchtlichen Associationsfähigkeit dieser Fll. zusammenhängt. — Die gewonnenen Resultate zeigen, dafs keine vollständige Analogie zwischen der Dissociation in Gasen und der molekularen Association in fl. Lsg. besteht, da im letzteren Falle die Zufügung eines indifferenten Fremdstoffes den Dissociationsgrad in hohem Maſse beeinflufst. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 908—47. 20/11. [1/8.] Gent. Lab. f. allgem. Chemie.) MITTASCH.

Karl Przibram, *Entladung in Gasgemischen.* (Kurzes Ref. nach Philos. Mag.

s. C. **1903**. II. 322.) Auf Grund der Beobachtung, daſs geringe Beimengungen eines zweiten Gases den Entladungspunkt in einem Gase stark beeinflussen, wurden Kurven aufgenommen, die den Zusammenhang von Potentialdifferenz u. Mischungsverhältnis geben und im allgemeinen einen ähnlichen Verlauf zeigen, obgleich die Lage des Minimums, bezw. Maximums für verschiedene Spitzen ungleich ist. (Physikalische Zeitschrift **4**. 842—45. 1/12. [29/10.] 1903.) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

B. C. Burt, *Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen. Vorläufige Mitteilung.* Die Dampfdrucke 24—84%iger H_2SO_4-Lsgg. bei Temperaturen zwischen 5 u. 30° sind von REGNAULT ermittelt worden; Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, die Dampfdrucke innerhalb weiterer Temperatur- und Konzentrationsgrenzen zu bestimmen, und hierzu eine modifizierte Form des von INNES (J. Chem. Soc. London **81**. 683; C. **1902**. I. 620) beschriebenen App. verwandt. Man erhitzt die zu untersuchenden H_2SO_4-Lsgg. in einem groſsen, aus Jenaglas angefertigten BECKMANNschen Gefäſs, durch dessen Boden ein starker, eingeschm. Pt-Draht hindurchgeht. Für regelmäſsiges Sieden sorgt man durch Anwendung kleiner Glasperlen; die Temperatur des Gefäſses wird durch einen Kupfermantel konstant erhalten, welcher eine geeignete, unter bekanntem Druck sd. Fl. enthält. — Das Versuchsgefäſs steht mit einem groſsen Behälter in Verb., dessen Druck mittels des von INNES angegebenen Regulators konstant gehalten wird. Durch geeignete Einstellung des Druckes, welcher durch ein Hg-Manometer auf 0,1 mm beobachtet wird, kann die H_2SO_4 bei jeder gewünschten Temperatur zum Sieden gebracht werden; letztere wird auf einem besonderen Normalquecksilberthermometer aus Jenaglas (GOETZE) abgelesen. — Nachfolgende Resultate wurden erhalten; als Siedeflüssigkeiten wurden Chlorbenzol und Brombenzol verwandt.

Konz. der S. in %	Temperatur	Dampfdruck in mm	Konz. der S. in %	Temperatur	Dampfdruck in mm
54,7	131°	637,15	79,57	132,5°	70,2
62,07	131°	497,75	72,88	157°	421,55
72,88	132°	200,25	79,57	157°	182,3

(Proceedings Chem. Soc. **19**. 224. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

Geo. H. Burrows, *Elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat.* (*Berichtigung.*) Bei seiner Unters. (siehe The Journ. of Physical Chem. **6**. 417; C. **1902**. II. 1378) hat Vf. übersehen, daſs Stickoxyde in HNO_3 das $KClO_3$ zu KCl reduzieren, wodurch die maximale scheinbare Stromausbeute von 200 auf 160% sinkt. Nach BROCHET (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 155; C. **1903**. I. 433) ist diese hohe Ausbeute auf eine rein chemische Rk. zwischen $KClO_3$ und Cu zurückzuführen, die in maximo zu 600% führen könnte, aber durch eine Rk. zwischen dem an der Kathode gebildeten KOH u. $Cu(ClO_3)_2$ infolge Zurückbildung von $KClO_3$ eingeschränkt werden soll. Wenn diese Behauptung völlig zutreffend wäre, so müſste bei Trennung der kathodischen KOH von den Anodenprodd. eine Ausbeute von 600% resultieren, was nach Verss. des Vfs. nicht der Fall ist. Dagegen ist durch GLADSTONE u. TRIBE erwiesen, daſs vom Cu absorbierter H das $KClO_3$ reduziert, und es läſst sich durch Verss. mit Pt-Anoden zeigen, daſs tatsächlich eine direkte elektrolytische Reduktion von $KClO_3$ erfolgen kann. (The Journ. of Physical. Chem. **7**. 537—38. Okt. 1903. Cornell-Univ.) MITTASCH.

J. Mac Crae, *Wechselwirkung zwischen Chlorsäure und Jodwasserstoffsäure.* Von der Rk. zwischen $HClO_3$ und HJ ist bekannt, daſs sie im Sinne der Gleichung: $6H' + ClO_3' + 6J' = 3J_2 + Cl' + 3H_2O$ verläuft, u. ihre Geschwindigkeit ist von BRAY (The Journ. of Physical Chem. **7**. 92; C. **1903**. I. 907) nach der Kompensationsmethode gemessen worden. Einige Verss. über denselben Gegenstand waren schon vor Publikation der Arbeit von BRAY ausgeführt worden; da sie die Resultate desselben bestätigten, so wurden sie nicht weiter fortgesetzt.

Die zuerst angewandte Methode bestand darin, daſs man $KClO_3$- und KJ-Lsgg. von bekanntem Gehalt mischte u. ein bestimmtes Volumen $^1/_1$-n. H_2SO_4 zufügte. Wurde keine S. hinzugegeben, so schied sich, selbst wenn die Lsg. 12 Monate hindurch bei gewöhnlicher Temperatur dem Tageslicht ausgesetzt wurde, kein J aus. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration der H-Ionen, u. die Rk. eignet sich vorzüglich zur Demonstration der Reaktionsgeschwindigkeit. Mischt man 10 ccm einer $^1/_5$-n. $KClO_3$-Lsg., 60 ccm einer $^1/_5$-n. KJ-Lsg. u. 15 ccm einer $^1/_1$-n. H_2SO_4-Lsg., so bleibt die Lsg. einige Minuten hindurch fast farblos; man kann dann geringe Mengen des Gemisches erwärmen, um zu zeigen, daſs die Geschwindigkeit durch Steigen der Temperatur beschleunigt wird. Im Lauf einiger Stunden nimmt die Intensität der Färbung merklich zu, aber erst in 6 oder 7 Wochen ist bei gewöhnlicher Temperatur das Reaktionsmaximum eingetreten. In bestimmten Zeitintervallen wurden Teile der Lsg. mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfatlsg. titriert und die Reaktionsgeschwindigkeit in der üblichen Weise berechnet.

Bei einigen Verss. mit überschüssigem $KClO_3$ wurde beobachtet, daſs die Konzentration des J in der Lsg. bis zu einem Maximum stieg und dann abnahm. Es wurden nun 5 ccm einer $^1/_5$-n. KJ-Lsg., 45 ccm einer $^1/_5$-n. $KClO_3$-Lsg. und 15 ccm einer $^1/_1$-n. H_2SO_4-Lsg. in einem geschlossenen groſsen Glasgefäſs dem Licht ausgesetzt. Das Maximum der Farbintensität war, soweit sich dies durch das Auge beurteilen lieſs, in ca. 24 Tagen erreicht; am 27. Tage begannen sich Jodkristalle auszuscheiden. Die Farbe der Lsg. nahm dann an Intensität ab, u. nach ca. 50 Tagen war die Farbe völlig verschwunden und die ausgeschiedene Jodmenge eine erhebliche. Das J begann sich dann langsam zu lösen, u. ca. 5 Monate nach Beginn des Vers. war das gesamte J in Lsg. gegangen, ohne der Lsg. eine Färbung zu verleihen. — Diese Resultate lassen schlieſsen, daſs die Rk. weiter geht, als durch die oben genannte Gleichung ausgedrückt wird, und sie zeigen in keiner Weise an, daſs sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand herstellt.

Gesättigte $KClO_3$-Lsgg. wurden einmal mit geringen J-Mengen u. ein zweites Mal mit einem groſsen Überschuſs von J in Gefäſsen eingeschlossen. In beiden Fällen löste sich das J, und die Lösung wurde gelb; die Intensität der Färbung nahm in einigen Tagen bis zu einem Maximum zu, und nach 4 Monaten war eine Abnahme der Färbung nicht festzustellen. Die Tatsache, daſs die Farbe sich nur langsam entwickelte, zeigt, daſs sie nicht einfach auf einer physikalischen Lsg. des J in der $KClO_3$-Lsg. beruht, sondern daſs eine chemische Rk. stattfindet, bei welcher KJ oder J-Ionen gebildet werden, die alsdann das J veranlassen, in Lsg. zu gehen. Da bei den Verss. keine S. verwandt wurde, so ist es zunächst nicht möglich, zu entscheiden, was für eine Beziehung besteht zwischen diesen Resultaten u. den Ergebnissen der vorhergenannten bei Ggw. von S. ausgeführten Unters. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 225—27. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

W. T. Cooke, *Die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure.* Unterwirft man *Stickstoffwasserstoffsäure*, $NH<N_2$, der Reduktion durch Na-Amalgam, Zink u. HCl oder H_2SO_4, Na-Polysulfid oder $Fe(OH)_2$, so bilden sich NH_3 und geringe Mengen Hydrazin; gröſsere Mengen des letzteren erhält man nur dann, wenn es im Lauf

der Rk. in Form einer unl. Verb. entfernt wird. Die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure verläuft wahrscheinlich zunächst nach der Gleichung:

$$NH{<}N_2 + 3H_2 = NH_3 + N_2H_4,$$

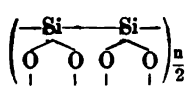
das entstandene Hydrazin wird aber sofort weiter reduziert. Ein Hydrid von der Zus. $\overset{\frown}{NH \cdot NH \cdot NH}$ wird nicht erhalten. — *Hydrazinsulfat* wird durch Zn oder Na-Amalgam gleichfalls reduziert unter B. geringer Mengen NH_3. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 213—15. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

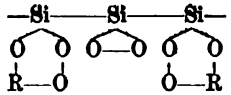
E. G. Clayton, *Weitere Experimente mit Phosphorsesquisulfid.* In einer früheren Veröffentlichung (Proceedings Chem. Soc. **18**. 129; C. **1902**. II. 183) wurde gezeigt, daſs ein gutes *Phosphorsesquisulfid* des Handels die MITSCHERLICHsche Phosphorrk. nicht gibt. Um festzustellen, welche Bedingungen befördernd auf Oxydation und ähnliche Veränderungen einwirken, und ob die Verb. beim Aufbewahren die Eigenschaft erlangt, bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 leuchtende Dämpfe auszustoſsen, wurden Proben, die vorher negative Resultate ergeben hatten, verschieden lange Zeit verschiedenartigen Bedingungen ausgesetzt, und die Prodd. sodann der MITSCHERLICHschen Probe unterworfen. Die gemeinsam mit **G. M. Bacon** ausgeführten Verss. lehren, daſs gutes Phosphorsesquisulfid des Handels bei der Aufbewahrung in Luft von durchschnittlicher Trockenheit in fast gefüllten, gut verschlossenen Gefäſsen nur eine geringe Veränderung erleidet, daſs aber in einer feuchten Atmosphäre oder in unvollständig verschlossenen Gefäſsen eine merklich fortschreitende Oxydation stattfindet; die Einwirkung erfolgt besonders rasch in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft und vielleicht in ausgedehntestem Maſse bei Gegenwart von Säuredämpfen, besonders von Stickstoffperoxyd. — Bei vergleichenden Versuchen mit gelbem Phosphor zeigte sich, daſs von demselben ein leuchtender Dampf ausging fast unmittelbar nach Beginn der Dest. Bei Phosphorsesquisulfid war die Phosphoreszenz dagegen in den meisten Fällen erst dann zu beobachten, wenn der Druck durch Entfernung des Brenners vermindert worden u. ein erheblicher Teil der Fl. überdestilliert war. Die Verss. bestätigen die Beobachtung von MAI und SCHAFFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 870; C. **1903**. I. 950), daſs das Glühen des Phosphorsesquisulfids von dem des gelben P verschieden ist. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 231—34. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

C. H. Burgess und **A. Holt jun.**, *Das Verhalten von Metalloxyden gegen geschmolzenes Borsäureanhydrid.* Es wurde die Einw. von geschmolzenem Borsäureanhydrid auf eine groſse Anzahl von Metalloxyden untersucht und gefunden, daſs nur eine beschränkte Zahl der letzteren sich in geschm. Borsäureanhydrid auflöst. Li, Na, K, Cs und Rb lösen sich als Carbonate in Borsäureanhydrid in allen Verhältnissen bis zur Sättigung leicht auf und liefern durchsichtige Gläser, Tl verhält sich ebenso. Bei Anwendung sehr groſser Alkalimengen wird das Glas undurchsichtig. — Ca-, Sr-, Ba-, Zn-, Cd-, Mg-, Mn-, Pb- und Bi-Oxyd sind in geringen Mengen unl., lösen sich aber zu klaren Gläsern, wenn man ihre Menge allmählich steigert; bei weiterem Oxydzusatz wird die M. wieder undurchsichtig, ausgenommen im Falle des Pb u. Bi, welche blaſsgelbe, leicht schmelzbare Gläser liefern. — Das Oxyd des Hg erweist sich als l., die Oxyde des Sb und As gleichfalls, aber nur in geringem Maſse. Die Oxyde des Al, Be, Zr, Sn, Ce, Th, Nb u. Si sind alle völlig unl. Die Oxyde, welche die Boraxperle färben, nämlich die des Cr, Cu, Mo, U, Fe, Ni und Co sind alle in geschm. Borsäureanhydrid unlösl., nur die Oxyde des Mn machen eine Ausnahme. Dagegen löst sich die letztgenannte Reihe von Oxyden in Borsäureanhydrid, welches Li, K, Cs, Rb oder Tl enthält, und die mit groſsen Mengen der farbigen Oxyde erhaltenen klaren Gläser ähneln den Boraxperlen, allerdings ist die Farbe zuweilen etwas modifiziert. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 221—22. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

G. Simmonds, *Die Konstitution gewisser Silikate.* Die Silikate des Pb, Cu, Fe, Co und Ni werden beim Erhitzen im H-Strom auf Rotglut reduziert, und hierbei gibt ein Silikat, das x Atome Pb oder Cu enthält, in der Regel x Atome O ab. Einige natürlich vorkommende eisenhaltige Silikate zeigen ein abweichendes Verhalten, indem einzelne nur einen Teil dieses O, andere gar keinen verlieren. Die reduzierten Silikate sind schwarze Pulver, die, ausgenommen im Fall des Pb-Orthosilikats, nennenswerte Mengen des reduzierten Elementes in metallischem Zustande nicht enthalten. — Die gebräuchlichen Silikatformeln liefern keine einfache Erklärung für die bei der Reduktion auftretenden Erscheinungen. So sind z. B. im Pb-Metasilikat, $O:Si\langle{}^{O}_{O}\rangle Pb$, die beiden mit dem Metall verbundenen O-Atome so dargestellt, als wenn sie ganz dieselbe Stellung im Molekül einnähmen, und es ist nicht ersichtlich, warum nur eins durch H entfernt wird. Vernünftiger Weise muſs in der Formel eines solchen Silikats zum mindesten je ein O-Atom, und zwar das verdrängbare, mit jedem Pb-Atom verknüpft sein, und ferner muſs dies labile O-Atom in anderer Weise an das Metall gebunden sein als die anderen O-Atome. Eine Konfiguration, welche diesen Bedingungen am besten entspricht, ist die, welche die Gruppierung $>Si\langle{}^{O\cdot Pb}_{O\cdot Pb}$ enthält.

Folgende Schlüsse müssen weiterhin gezogen werden: 1. Die Si-Atome stehen miteinander in direkter Verb. und sind nicht durch O miteinander verkettet. — 2. Mit der so gebildeten Kette von Si-Atomen ist der $(SiO_3)_n$ entsprechende O verbunden u. liefert so die durch Formel I. ausgedrückte Atomgruppierung. — 3. Die noch unbesetzten O-Valenzen sind die, mittels deren die basischen Oxyde (PbO, CuO etc.) an den SiO_3-Komplex gekettet werden. — 4. Hiernach ist die Struktur der Silikate durch eine offene oder geschlossene Kette vom Typus der Formel II.

I. 

II. 

ausdrücken. — Die beiden freien Si-Valenzen werden sich vermutlich miteinander vereinigen, so daſs das Silikat eine ringförmige Konstitution annimmt. Möglicherweise sind sie auch durch eine andere Molekülgruppe (z. B. Al_2O_3) aneinander geknüpft, wodurch ebenfalls ein Ring entstehen würde; sie können aber auch an irgend welche einwertigen Atome oder Gruppen herantreten und so eine offene Kette bilden.

Ob genannter Strukturtypus die Regel oder eine Ausnahme darstellt, ist zunächst ungewiſs; daſs eine gewisse Verschiedenheit besteht, zeigt das Verhalten derjenigen Fe-haltigen Silikate (Staurolit, Augit, Epidot), die durch H bei Rotglut nicht reduziert werden. — Die natürlichen Silikate, welche sich bisher einer im angeführten Sinne praktisch vollständigen Reduktion zugänglich erwiesen, sind *Diopsa*, *Chrysokoll*, *Garnierit*, *Connarit*, *Chloropal*, *Glaukonit*, *Cronstedtit* u. *Thuringit*. *Iwait* u. *Stilpnomelan* lassen sich nur unvollständig reduzieren, noch weniger reduktionsfähig ist *Hypersthen*. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 218—19. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

S. Kalischer, *Kristallinische Struktur der Metalle.* Vf. macht gegenüber einer Arbeit von HOLBORN u. HENNING: „Über Zerstäubung und Rekristallisation der Platinmetalle“ (vergl. Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 936; C. **1902**. II. 840) geltend, daſs er bereits im Jahre 1882 Arbeiten veröffentlicht hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2797; **15**. 702), in denen ein groſser Teil der Resultate jener Forscher enthalten ist. Als Beleg werden eine Anzahl Beobachtungen aus den

älteren Untersuchungen mitgeteilt, von denen hier folgende erwähnt sein mögen: Pt-Blech besitzt an sich auch ohne Glühen kristallinische Struktur, wie Anätzen mit Königswasser zeigt. Chemisch reines gewalztes Ag u. Au werden durch Erhitzung auf Rotglut kristallinisch, gewalztes Zn durch Erwärmung auf 150°. Cd und Sn verlieren durch Walzen ihre kristallinische Struktur nicht völlig, wie durch Anätzen mit $CuSO_4$ oder SS. leicht nachgewiesen wird. Gewalztes Pb, Fe, Cu, sowie verschiedene Legierungen sind kristallinisch. Dagegen hat sich an Al in Barren u. Ni in Würfeln eine kristallinische Struktur nicht nachweisen lassen. — Hiernach ist der kristallische oder kristallinische Zustand der natürliche Zustand der meisten Metalle, der einigen durch mechanische Einw. leicht, anderen schwer und manchen gar nicht genommen werden kann, und in den sie durch Erwärmung zurückkehren. (Physikalische Zeitschrift **4**. 854—56. 1/12. [15/11. 1903.].) MITTASCH.

F. Zerban, *Notiz zur Mitteilung über radioaktives Thor.* Von BARKER (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 161; C. **1903**. II. 651) ist mitgeteilt worden, daſs er aus uranfreiem Monazitsand aus Brasilien und Nordcarolina *radioaktives Thor* erhalten hat, während K. A. HOFMANN und ZERBAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3093; C. **1903**. II. 982) aus uranfreiem Gadolinit von Sotersdalen, sowie aus Orthit und Yttrotitanit inaktives Thor isoliert haben. — Der Vf. hat deshalb eine gröſsere Reihe von Monazitsanden aus Bahia, Südcarolina und Australien analysiert; er fand in allen Proben Uran und stellte fest, daſs die gleichzeitig vorhandene Thorerde dementsprechend aktiv war. — Die *Prüfung auf Uran* wurde nach LAUBE (Z. f. angew. Ch. **1889**. 475) durchgeführt. — Zwei Proben von Bahia- und Südcarolina-Monazitsand enthielten ca. 0,038, bezw. 0,04% U_3O_8. Letzteres wirkte am Elektroskop ebenso stark wie das Uranoxyduloxyd aus Pechblende. Die gleichfalls isolierten Thorerden waren nur sehr schwach aktiv; ihre β-Aktivität war nach 24-stünd. Exposition durch schwarzes Papier hindurch auf der Platte nur andeutungsweise sichtbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3911—12. 21/11. [11/11.] 1903. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

A. Trillat, *Aktivierende oder paralysierende Einflüsse, welche auf das als metallisches Ferment geltende Mangan ausgeübt werden.* Die als Sauerstoffüberträger wirkenden Metalle verlangen, um das Maximum ihrer Wirkung erreichen zu können, die Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen. Vf. hat diese Verhältnisse beim Mn studiert und die Sauerstoffmengen bestimmt, die in Ggw. von Mn von einer stark verd. Gallussäurelsg. absorbiert werden. Untersucht wurde die Wirkung der Mn-Salze allein, ferner die Wirkung dieser Salze in Ggw. einer Spur Alkali und schlieſslich der Einfluſs, den die Ggw. gewisser Substanzen auf den Oxydationsverlauf ausübt. Während die Mn-Salze allein kaum eine Wirkung äuſserten, war in Ggw. einer Spur von Alkali eine beträchtliche Sauerstoffabsorption zu bemerken. Es ergab sich, daſs die Oxydationsbeschleunigung proportional der Menge des zugesetzten Alkalis ist, daſs ferner für ein und dieselbe Menge Alkali die Zunahme der Mn-Menge von einer gewissen Grenze ab deutlich hemmend wirkt, nachdem sie vorher aktivierend gewirkt hatte, und daſs schlieſslich unendlich geringe Mengen von Mn-Salzen aktiv werden in Ggw. einer Spur von Alkali. Wie bei den diastatischen Erscheinungen kann auch hier die Rk. durch die Ggw. einer Spur von solchen Substanzen gehemmt werden, die, wie As_2O_3, $HgCl_2$, HCN, H_2S, als Körpergifte wirken. As_2O_3 wirkt bereits in einer Menge von 1 : 500 000 reaktionsverzögernd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 922—24. [30/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

A. Schweitzer, *Beeinflu/st der Magnetismus die chemischen Reaktionen bei Silberhalogen- und lichtempfindlichen Eisensalzen?* Da die vorliegenden Angaben

über den Einfluſs des Magnetismus auf chemische Rkk. einander vielfach widersprechen bezw. auf nicht einwandfreien Verss. beruhen, unternahm Vf. eine erneute Prüfung der Frage. Das magnetische Feld wurde durch einen kräftigen RUHMKORFFschen Elektromagneten hergestellt und die Stärke derselben vielfach variiert. Die Ag-Halogensalze wurden in der Form von Gelatine-Emulsionsplatten u. -papieren, sowie Celloidinemulsionspapieren untersucht. Um Irrtümer auszuschlieſsen, wurden immer zwei gleiche Platten unter völlig gleichen Umständen dem Licht ausgesetzt, die eine im magnetischen Felde, die andere auſserhalb; sodann wurden beide zusammen gleich lange entwickelt und gemeinschaftlich fixiert. Von Eisensalzen gelangten zur Unters. Lsgg. von Ferrioxalat, Kaliumferrioxalat und Ferritartrat. Das Resultat lautet dahin, daſs weder Silberhalogensalze, noch lichtempfindliche Eisensalze im magnetischen Felde eine Änderung der chemischen Zus. erfahren, u. daſs in keinem Falle eine Beschleunigung oder Verzögerung der photochemischen Rkk. auftritt. (Physikalische Ztschr. **4**. 852—54. 1/12. [Okt.] 1903. Zürich.) MITTASCH.

H. Pélabon, *Über die Schmelzbarkeit der Gemische von Wismutsulfür und Silbersulfid, von Wismutsulfür und Antimontrisulfid.* Konstruiert man die Schmelzkurve der Ag_2S-BiS-Gemische, indem man die EE. als Ordinate, den Ag_2S-Gehalt des Sulfidgemisches (in %) als Abscisse einträgt, so erhält man eine aus 5 Geraden zusammengesetzte Kurve mit 2 Minima und 1 Maximum. Der erste Teil der Kurve geht vom E. des BiS (685°) bis zum ersten Minimum (648°), dem F. des Gemisches mit 6,5% Ag_2S. Mit zunehmendem Ag_2S-Gehalt steigt die Erstarrungstemperatur zunächst regelmäſsig an bis 750° = 20,49% Ag_2S, wo sie das Maximum erreicht, um dann erst langsam bis auf 732° = 34,02% Ag_2S und dann schneller bis zum zweiten Minimum, 585° = 72% Ag_2S, zu fallen. Von da ab steigt die Kurve wieder rasch und regelmäſsig bis auf 845°, dem F. des Ag_2S. Die beiden Minima sind die EE. von zwei eutektischen Gemischen, das Maximum entspricht der Verb. $Ag_2S \cdot 4BiS$, der zwischen dem Maximum und dem zweiten Minimum liegende Punkt (732°) einem Gemisch von der Zus. $Ag_2S \cdot 2BiS$. — Die auf die gleiche Weise ausgeführte Unters. der BiS-Sb_2S_3-Gemische ergab eine weit einfachere Schmelzkurve aus 3 Geraden. Die erste Gerade geht vom E. des BiS (685°) bis 632° = 31,66% Sb_2S_3, die zweite von 632—591° = 84,85% Sb_2S_3, die dritte von 591—555°, dem F. des Sb_2S_3. Der erste Punkt (632°) entspricht der Zus. $3BiS \cdot Sb_2S_3$, der zweite (591°) der Zus. $BiS \cdot 4Sb_2S_3$. Eine dieser beiden Formeln wenigstens muſs eine bestimmte Verb. repräsentieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 920—22. [30/11.* 1903.].)
DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

C. Willgerodt, *Über Ableitung organischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod von wirklich existierenden oder auch von hypothetischen anorganischen Jodverbindungen.* Aromatische Jodverbb., in denen das Jod mit dem aromatischen Kern direkt verknüpft ist, lassen sich bei Abwesenheit von Halogenüberträgern fast sämtlich, sofern nicht zu viel elektronegative Radikale eingeführt sind, in Jodidchloride überführen, indem von einem Jodatom 2 Atome Chlor addiert werden. Sie unterscheiden sich hierdurch sehr gut von den aliphatischen Jodverbb., welche bei Behandlung mit Chlor ihr Jod austauschen. Vf. hat schon früher die Auffassung vertreten, daſs man sich die bezeichneten aromatischen Jodverbb. als Jodtrichlorid denken kann, in welchem Chloratome durch Arylradikale substituiert sind. Vf. gibt einen allgemeinen Arbeitsplan, von wirklich vorhandenen anorganischen Jodverbb. oder von hypothetisch bestehenden ausgehend, organische Jodverbb. mit

mehrwertigem Jod abzuleiten. Möglicherweise liefsen sich auch solche von 3-, 5- und 7-wertigem Chlor oder Brom darstellen, was bis heute noch nicht gelungen ist. (Chem-Ztg. **27**. 1132—34. 18/11. 1903.) WOY.

H. E. Armstrong, *Der Mechanismus der Verbrennung.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 201. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 758.) HENLE.

Clara C. Benson, *Zusammensetzung der Oberflächenschicht wässrigen Amylalkohols.* Der Einfluſs der Oberflächenspannung auf die Zus. von Fl.-Schichten, der bereits von V. ZAWIDZKI festgestellt worden ist (s. Z. physik. Ch. **35**. 77. **49**. 612; C. **1900**. II. 936. **1903**. I. 682) wurde von der Verfasserin an dem Beispiel 4%igen Amylalkohols studiert. Mittels eines Scheidetrichters wurden nach lebhaftem Schütteln Fl. und Schaum voneinander getrennt, und einerseits die erstere Fl., andererseits der verflüssigte Schaum bei konstant gehaltener Temperatur aus einem Kapillarrohr unter besonderen Vorsichtsmaſsregeln ausfliefsen gelassen, die Tropfenzahl wurde automatisch registriert. Da bei dem angewendeten A. eine geringe Änderung der Zus. die Oberflächenspannung und damit die Tropfenzahl stark beeinfluſst, so können aus der Änderung dieser (nach DUCLAUX) Schlüsse auf die Zus. der Schaumschicht gezogen werden. Es ergab sich, daſs der verflüssigte Schaum eine gröſsere Tropfenzahl liefert als ein gleiches Quantum übrige Fl., also reicher an Amylalkohol ist; die berechneten Werte schwanken zwischen 4,086 bis 4,238% A. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 532—36. Okt. [Mai] 1903. Univ. of Toronto. Chem. Lab.) MITTASCH.

Otto Diels und **Emil Abderhalden**, *Abbau des Cholesterins.* (*Berichtigung.*) Die Vff. teilen mit, daſs die in ihrer Abhandlung über *Cholesterin* (C. **1903**. II. 935) für die S. $C_{10}H_{22}O_3$ angegebenen kristallographischen Werte durch einen Druckfehler entstellt worden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3930. 21/11. [4/11.] 1903.) HÖNIGSBERGER.

V. Auger, *Systematische Alkylierung des Arsenits.* Durch eine Verallgemeinerung der MEYERschen Rk. — Einw. von Jodmethyl auf Trinatriumarsenit in Ggw. von A. — gelingt es, nacheinander 2 weitere Alkylgruppen in das Arsenikmolekül einzuführen. Die B. des Methylarsinats geht wahrscheinlich in der Weise vor sich, daſs das Trinatriumarsenit in der tautomeren Form $Na\cdot As(ONa)_2 : O$ reagiert und das an das As gebundene Na-Atom gegen CH_3 austauscht. Um nun eine zweite und dritte CH_3-Gruppe in das Methylarsinat einzuführen, muſs man das fünfwertige As zuerst jeweils wieder zum dreiwertigen reduzieren, worauf die Methylierung in analoger Weise erfolgen kann. Die Reduktion des *Dinatriummethylarsinats* wird durch Sättigung der konz. wss. Lsg. in der Kälte mit SO_2 und Kochen derselben am Rückfluſskühler ausgeführt. Nach beendigter Rk.:

$$CH_3AsO_3Na_2 + SO_2 = CH_3AsO + Na_2SO_4$$

wird die Reaktionsfl. unter Zusatz von etwas Soda im Vakuum zur Trockne gedampft und dem Rückstand das *Methylarsinoxyd*, CH_3AsO, farblose Kristalle, F. 95°, durch sd. Bzl. entzogen. Die freie Methylarsinsäure läſst sich unter diesen Bedingungen nur in Ggw. einer Spur eines Jodids reduzieren. Die Methylierung (in methylalkoh. Lsg. unter Zusatz von 2 Mol. NaOH und 1 Mol. CH_3J) liefert *Natriumkakodylat*. Das Methylarsinoxyd reagiert hier als Na-Salz ebenfalls in der tautomeren Form $CH_3\cdot As(ONa)(Na) : O$, ebenso das durch Reduktion des Natriumkakodylats gewonnene *Kakodyloxyd* $= (CH_3)_2As(Na) : O$. Die Methylierung des letzteren führt zum *Trimethylarsinoxyd*, das in Form seines Jodids $(CH_3)_3AsJ_2$ isoliert wurde. — Bei allen Rkk. kann das Jodmethyl durch Jodäthyl und wahrscheinlich durch die Homologen des letzteren ersetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 925—27. [30/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

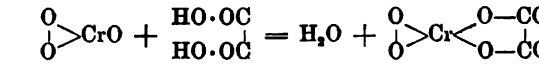
P. W. Robertson, *Studien über vergleichende Kryoskopie. Teil I. Die Fettsäuren und ihre Derivate in Phenollösung.* Es wurde der Associationsgrad für die Fettsäuren und ihre Derivate in Phenollsg. bestimmt. Bei den normalen Fettsäuren zeigt sich mit fortschreitender Reihe ein abwechselndes Steigen und Fallen desselben. Betrachtet man nur die geraden Glieder, so erreicht der bei der Capronsäure ein Minimum, um darauf rasch anzusteigen; höchstwahrscheinlich beruht dies durch den Kohlenwasserstoffrest des Moleküls verursachte Ansteigen auf einer besonderen Art von Association. — Der Associationsgrad wird sowohl durch die Natur wie auch durch die Lage substituierender Gruppen beeinflufst, und zwar üben im allgemeinen Halogene, Alkylradikale von niedrigem Molekulargewicht und die Phenyl- und Benzylgruppe denselben Einfluſs aus. Wenn die genannten Radikale die α-Stellung zur Carboxylgruppe besetzen, so tritt stets eine Verminderung des Associationsgrades ein; in anderen, nicht angrenzenden Stellungen haben die Radikale wenig oder gar keinen Einfluſs. — Dicarbonsäuren associieren sich stärker als die SS., von denen sie sich ableiten, aber auch hier veranlafst ein Ersatz der α-Wasserstoffatome eine Verminderung des Associationsgrades. α-Hydroxylgruppen bewirken ein Wachsen des Associationsgrades; substituierte Aminogruppen zeigen das Bestreben, das Vorzeichen desselben umzukehren. Bemerkenswert ist, dafs die Di- und Tricarbonsäuren und die α-Aminosäuren in Phenol aufserordentlich unlöslich sind. — Die Associationsgrade der substituierten Essigsäuren stehen in innigem Zusammenhang mit deren Veresterungsgeschwindigkeiten. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 223. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

W. P. Jorissen u. **L. Th. Reicher**, *Die Oxydation der Oxalsäure mittels freien und gebundenen Sauerstoffs.* (Vgl. C. **1903**. I. 264; II. 73.) Nach RICHARDSON, J. Chem. Soc. London **65**. 450, bildet sich bei der Oxydation von Oxalsäurelagg. durch Luftsauerstoff Wasserstoffsuperoxyd; die gefundenen Mengen betrugen aber nur etwa $^1/_{10}$ der nach der Gleichung $H_2C_2O_4 + O_2 = 2CO_2 + H_2O_2$ berechneten Menge, und dieses wird von RICHARDSON dem Umstande zugeschrieben, dafs die Oxalsäure durch H_2O_2 oxydiert werde. Zum Zweck der Kontrollierung dieser Auffassung haben die Vff. je 25 ccm 0,1-normale Oxalsäurelsg. mit 5 ccm einer 3%ig. H_2O_2-Lsg. vermischt und nach verschiedenen Zeiten mit Permanganat titriert, nachdem verd. H_2SO_4 hinzugefügt worden war. Die Verss. ergaben, dafs nach $1^1/_2$ Stunden noch keine merkliche Oxydation eingetreten war.

Nach WERNER, J. Chem. Soc. London **51**. 388, resultiert beim Lösen von Chromsäure und Oxalsäure (in geeignetem Verhältnis) in W. eine dunkelgrüne, dichroitische Lösung von Chromoxalsäure, $H_3Cr_3(C_2O_4)_6$; die B. erfolgt nach der Gleichung $H_2Cr_2O_7 + 9H_2C_2O_4 = H_3Cr_3(C_2O_4)_6 + 7H_2O + 6CO_2$. Die Vff. prüften die Richtigkeit dieser Auffassung folgendermafsen. 5 ccm einer Chromsäurelösung (0,1636 g CrO_3), 29,5 ccm einer Oxalsäurelsg. (0,927 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) und 25 ccm W. wurden 10 Minuten im Sieden erhalten. Die dichroitische Fl. wurde nach dem Neutralisieren mit $CaCl_2$ gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Nd. abfiltriert, gewaschen und nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure mit Permanganat titriert. Bei zwei Versuchen wurden 0,602 g, bezw. 0,607 g Oxalsäure gefunden; nach der WERNERschen Gleichung berechnet sich 0,618 g Oxalsäure; die Verss. stimmen also mit dieser Auffassung überein.

PRUD'HOMME, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 306, brachte in Reagensröhren gleiche Volume von sechs Oxalsäurelagg. verschiedener Stärke, mit einer gleich grofsen Menge Chromsäure versetzt, zusammen mit gleichen Mengen von Ä. und von verd. H_2O_2-Lsg.; beim Durchschütteln färbte der Ä. sich um so weniger blau, je stärker die Oxalsäurelsg. war. PRUD'HOMME erklärt diese Erscheinung, indem

er annimmt, dafs die Chromsäure gänzlich oder teilweise in eine Verb. mit Oxalsäure getreten, also nicht mehr im freien Zustande vorhanden ist:



Die Verb. der Chromsäure mit der Oxalsäure ist nach PR. nicht stabil, besonders bei Ggw. von Reduktionsmitteln (Indigo, überschüssige Oxalsäure etc.); die Lsg. bräunt sich bald, und es entweicht ein Gas, welches Jod aus KJ frei macht und Guajakpapier blau färbt; aufserdem besitzt es den Geruch des Ozons; auch die Lsg. färbt Guajakpapier blau. PRUD'HOMME beobachtete dieselbe Erscheinung, wenn er bei dem Vers. mit Ä. und H_2O_2 statt Oxalsäure Schwefelsäure benutzte. Die Vff. haben nun folgendes beobachtet: W., welches ein wenig Chromsäure und H_2O_2 enthielt, wurde mit Ä. geschüttelt. Der blaugefärbte Ä. wurde, nachdem die untere Fl. entfernt worden war, mit Oxalsäurelsg. oder mit verd. H_2SO_4 geschüttelt. In beiden Fällen verschwand die Blaufärbung sogleich. Die Perchromsäure ist also nicht stabil in Ggw. von Oxalsäure oder Schwefelsäure.

In Ggw. von Schwefelsäure wird die Chromsäure durch Oxalsäure zu Chromsulfat reduziert. Zwecks besserer Einsicht in diese Rk. sind die Vff. mit der Best. der Oxydationsgeschwindigkeit beschäftigt. Zunächst wurde die Ordnung der Rk., falls Oxalsäure im Überschufs anwesend, festgestellt. Es ergab sich, dafs die Rk. eine der ersten Ordnung ist. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 431—35. 15/11. [17/10.] 1903. Helder u. Amsterdam.) PRAGER.

John Mac Crae, *Das Drehvermögen des Äpfelsäurediamids, Äpfelsäuredi-n-propylamids und Äpfelsäuredibenzylamids.* Durch Erhitzen von l-Äpfelsäurediäthylester mit n-Propylamin und Benzylamin im Rohr auf 60 bezw. 70—80° wurden *Äpfelsäuredi-n-propylamid*, $C_{10}H_{20}O_3N_2$, und *Äpfelsäuredibenzylamid*, $C_{18}H_{20}O_3N_2$, dargestellt; ersteres schm. nach dem Umkristallisieren aus h. Bzl. bei 125,5° und ist ll. in W., A., Ä., wl. in k. Bzl., letzteres kristallisiert aus Bzl. in Prismen vom F. 155,5°. Die spezifischen Drehungen der beiden Verbb. und des unsubstituierten *Äpfelsäurediamids*, $H_2NOC \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CONH_2$, sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt:

	In Eisessig			In Pyridin		
	t	g Substanz in 100 ccm Lsg.	$[\alpha]_D$	t	g Substanz in 100 ccm Lsg.	$[\alpha]_D$
Äpfelsäurediamid . .	20°	4,678	—45,2°	17°	1,998	—57,7°
Äpfelsäuredi-n-propylamid	19°	4,798	—46,9°	17°	4,789	—41,9°
Äpfelsäuredibenzylamid	22°	4,654	—20,2°	15°	4,855	—32,4°

Vergleicht man diese Resultate mit den von GUYE u. BABEL (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **7**. 23; C. **99**. I. 466) und von WALDEN (Z. physik. Ch. **17**. 264; C. **95**. II. 337) für die entsprechenden Anilide und Toluidide erhaltenen Ergebnissen, so sieht man, dafs die Einführung von Benzylgruppen in das Äpfelsäurediamid einen ähnlichen Einfluſs auf das Drehvermögen ausübt wie die fetter Alkylgruppen, dafs aber der Ersatz des H der Amidogruppen durch Arylradikale eine andersartige Wirkung hat. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 230—31. 14/11. [5/11.*] 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1324—27. 1/12. 1903. Glasgow. Queen Margaret's College.) HENLE.

Percy Faraday Frankland und **Ernest Ormerod**, *Der Einfluſs cyklischer Radikale auf optische Aktivität: Weinsäure-ar- und -ac-tetrahydro-β-naphtylamid, -furfurylamid und -piperidid.* Um den Einfluſs des partiell reduzierten Naphtalinrings, der Furfurylgruppe und des Piperidinradikals auf das Drehvermögen kennen zu lernen, wurden Weinsäuredi-ar- und -ac-tetrahydro-β-naphtylamid, Weinsäuredifurfurylamid und Weinsäuredipiperidid dargestellt und auf ihre optische Aktivität untersucht. — *Weinsäuredi-ar-tetrahydro-β-naphtylamid*, $C_{24}H_{28}O_4N_2 = (\cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{11})_2$, wird aus ar-Tetrahydro-β-naphtylamin durch Erhitzen mit Weinsäure oder mit Weinsäuremethylester auf 130—140° erhalten und kristallisiert aus A. in farblosen Nadeln vom F. 186°; es ist unl. in W., zl. in A., l. in Bzl., Eg. u. hat in Pyridin (p = 4,427) $[\alpha]_D^{20} = +205{,}9°$, $[M]_D^{20} = +840°$. — *Weinsäuredi-ac-tetrahydro-β-naphtylamid*, $C_{24}H_{28}O_4N_2$, ist durch Erhitzen von ac-Tetrahydro-β-naphtylamin mit Weinsäure auf 160° oder besser mit Weinsäureäthylester auf 140 bis 145° zu gewinnen; es bildet nach dem Umkristallisieren aus A. ein weiſses, mikrokristallinisches Pulver vom F. 221°, ist unl. in W., Ä., wl. in sd. A. und hat in Pyridin (p = 1,996) $[\alpha]_D^{20} = +58{,}9°$, $[M]_D^{20} = +240°$. — Das beim Erhitzen von Furfurylamin mit Weinsäure oder Äthyltartrat auf ca. 140° resultierende *Weinsäuredifurfurylamid*, $C_{14}H_{16}O_6N_2 = (\cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_5O)_2$, farblose Platten aus W. vom F. 179°, ist ll. in h. W., wl. in k. W. und A. und hat in Pyridinlösung (p = 0,9182) $[\alpha]_D^{20} = +97{,}3°$, $[M]_D^{20} = +300°$. — *Weinsäuredipiperidid*, $C_{14}H_{24}O_4N_2 = (\cdot CHOH \cdot CO \cdot N{<}C_5H_{10})_2$, entsteht beim Erhitzen von Äthyltartrat mit Piperidin auf 140—150°; es kristallisiert aus Bzl. in farblosen Nadeln vom F. 189—190°, ist wl. in k. W., zl. in h. W., l. in A. und erweist sich als inaktiv.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daſs das Drehvermögen des Weinsäuredi-ar-tetrahydro-β-naphtylamids von derselben Ordnung ist wie das der gewöhnlichen aromatischen Weinsäureamide, das des ac-Tetrahydro-β-naphtylamids ist dagegen viel niedriger und von derselben Ordnung wie das des Weinsäuremethyl- ($[M]_D^{20} = +278°$) und -äthylamids ($[M]_D^{20} = +279°$). Das Drehvermögen des Weinsäuredifurfurylamids ist praktisch identisch mit dem des Weinsäuredibenzylamids (vgl. nachfolgendes Ref.); es entspricht dies der Beobachtung von FRANKLAND u. ASTON (J. Chem. Soc. London **79**. 514; C. **1901**. I. 721. 985), daſs der Einfluſs des Brenzschleimsäureradikals auf das Drehvermögen sehr ähnlich dem der Benzoyl- und Toluylgruppe ist. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 230. 14/11. [5/11.*] 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1342—48. 1/12. 1903. Birmingham. The University.) HENLE.

Percy Faraday Frankland und **Arthur Slator**, *Der Einfluſs verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität des Weinsäureamids.* Die Mitteilung bildet einen Teil der systematischen Unters. des einen der Vff. über den Zusammenhang zwischen Drehung und chemischer Konstitution optisch aktiver Moleküle (vergl. FRANKLAND, WHARTON und ASTON, J. Chem. Soc. London **79**. 266; C. **1901**. I. 517. 778). Es wurden 17 Derivate des Weinsäureamids dargestellt, u. zwar wurden dieselben fast in allen Fällen sowohl durch direkte Behandlung der S. mit der Base wie auch in der Weise bereitet, daſs man die Base auf einen Ester der Weinsäure einwirken lieſs; wesentliche Unterschiede in der optischen Aktivität der so gewonnenen Prodd. waren nicht zu entdecken. Alle Verbb. erwiesen sich, wie Weinsäureamid selbst, als rechtsdrehend. Das molekulare Drehvermögen wird erheblich gesteigert durch Einführung der Methyl-, Äthyl- oder Benzylgruppe, eine noch gröſsere Vermehrung bewirken aromatische Radikale, u. die höchste Drehung hat das β-Naphtylamid aufzuweisen. Tartranil u. Weinsäure-p-toluil besitzen ein viel niedrigeres Drehvermögen als die entsprechenden Diamide Tartanilid u. Weinsäure-p-toluidid, obwohl in den ersteren cyklische Gruppen zugegen sind. Das molekulare Drehvermögen des Weinsäurehydrazids ist nur wenig höher als das des

Weinsäureamids, das des Phenylhydrazids viel niedriger als das beider; die Hydrazone besitzen dagegen ein sehr hohes Drehvermögen, eine Tatsache, die wahrscheinlich auf der in ihnen vorkommenden doppelten Bindung beruht.

Die folgenden Weinsäurederivate wurden dargestellt: ***Tartramid***, $C_4H_8O_4N_2$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH_2)_2$, durch Sättigen einer methylalkoh. Lsg. von Methyltartrat mit NH_3 unter Kühlung; Nadeln, F. 195° unter Zers., unl. in Ä., Bzl., wl. in A., CH_3OH (bei 12° lösen 100 g CH_3OH 0,1987 g, 100 g C_2H_5OH 0,0355 g und 100 g Isobutylalkohol 0,0152 g), leichter l. in W.; es hat in W. (p = 1,305) $[\alpha]_D^{20}$ = +106,5°, $[M]_D^{20}$ = +158° und in CH_3OH (p = 0,1797) $[\alpha]_D^{20}$ = +144°, $[M]_D^{20}$ = +213°. — ***Tartranilid***, $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, durch Eintragen von 1 Tl. Weinsäure in 5 Tle. sd. Anilin; farblose Platten aus CH_3OH, F. 250° unter Zers., unl. in W., swl. in Bzl., Eg., ll. in Pyridin; es hat in Pyridin (p = 5,421) $[\alpha]_D^{20}$ = +246,5°, $[M]_D^{20}$ = +740° u. in CH_3OH (p = 0,0803) $[\alpha]_D^{20}$ = +200°, $[M]_D^{20}$ = +600°. — ***Weinsäure-p-toluidid***, $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot C_7H_7)_2$, durch 10-stünd. Erhitzen von p-Toluidin mit Weinsäure auf 180—185°, Kristalle aus A. + Pyridin, F. ca. 240° unter Zers., wl. in A., CH_3OH, swl. in W., l. in Pyridin, $[\alpha]_D^{20}$ = +241°, $[M]_D^{20}$ = +790° in Pyridin (p = 4,502). — ***Weinsäure-o-toluidid***, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, durch 8-stünd. Erhitzen von Weinsäure mit o-Toluidin auf 160°, Nadeln aus 70%igem A., F. 184—185°, wl. in Bzl., ll. in Pyridin, h. A., $[\alpha]_D^{20}$ = +199°, $[M]_D^{20}$ = +653° in Pyridin (p = 3,012). — ***Weinsäure-m-toluidid***, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, durch 8-stünd. Erhitzen von Weinsäure mit m-Toluidin auf 160°, Nadeln aus A., F. 184°, ll. in Pyridin, $[\alpha]_D^{20}$ = +223,6°, $[M]_D^{20}$ = +733° in Pyridin (p = 15,93). — ***Weinsäure-α-naphtylamid***, $C_{24}H_{20}O_4N_2$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)_2$, durch 5-stünd. Erhitzen von Weinsäure mit α-Naphtylamin auf 170°, Nadeln aus A. + Pyridin, F. 213—214°, unl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Pyridin, h. Eg., $[\alpha]_D^{20}$ = +98,3°, $[M]_D^{20}$ = +393° in Pyridin (p = 3,378). — ***Weinsäure-β-naphtylamid***, $C_{24}H_{20}O_4N_2$, durch 6-stünd. Erhitzen von Weinsäure mit β-Naphtylamin auf 160—170°, Platten aus Pyridin, F. 279°, unl. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in A., ll. in Pyridin, $[\alpha]_D^{20}$ = +291°, $[M]_D^{20}$ = +1163° in Pyridin (p = 1,339). — ***Weinsäuremethylamid***, $C_6H_{12}O_4N_2$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$, durch Einleiten von Methylamin in eine gekühlte methylalkoh. Lsg. von Methyltartrat, Kristalle aus A., F. 189°, ll. in W., Pyridin, unl. in k. A.; es hat in Pyridin (p = 2,988) $[\alpha]_D^{20}$ = +158°, $[M]_D^{20}$ = +278° und in W. (p = 0,994) $[\alpha]_D^{20}$ = +144,7°, $[M]_D^{20}$ = +255°. Beim Erwärmen von Methyltartrat mit 33%ig. Methylaminlsg. resultiert das Methylaminsalz des ***Weinsäuremonomethylamids***, $C_5H_{11}O_6N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO_2H + CH_3NH_2$, Kristalle aus Bzl., F. 187—189°.

Es wurden weiterhin dargestellt: ***Weinsäureäthylamid***, $C_6H_{16}O_4N_2$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$, durch Vermischen von Äthylamin mit Methyltartrat in alkoh. Lsg., weiße Nadeln aus Essigester + wenig A., F. 210—211°, ll. in W. und Pyridin, wl. in A.; es hat in Pyridin (p = 3,871) $[\alpha]_D^{20}$ = +137,1°, $[M]_D^{20}$ = +280° und in W. (p = 1,39) $[\alpha]_D^{20}$ = +128,6°, $[M]_D^{20}$ = +262°. — ***Weinsäurebenzylamid***, $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot C_7H_7)_2$, durch Vermischen von Methyltartrat mit Benzylamin in alkoh. Lsg., weiße Platten oder Nadeln aus h. A., F. 199°, ll. in Pyridin, unl. in W., $[\alpha]_D^{20}$ = +91,5°, $[M]_D^{20}$ = +300° in Pyridin (p = 5,497). — ***Weinsäurephenylhydrazid***, $C_{16}H_{18}O_4N_4$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, durch Erhitzen von Methyltartrat mit Phenylhydrazin, Kristalle aus Pyridin und W., F. ca. 231° unter Zers.; $[\alpha]_D^{20}$ betrug in Pyridin +16 bis +24°, der Wert für $[M]_D^{20}$ ist also jedenfalls nicht höher als +80°. — ***Weinsäurehydrazid***, $C_4H_{10}O_4N_4$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$, aus Methyltartrat und alkoh. Hydrazinhydrat, unl. in Pyridin, wl. in A., ll. in W., $[\alpha]_D^{20}$ = +97,1°, $[M]_D^{20}$ = +173° in W. (p = 2,974). — ***Weinsäurebenzylidenhydrazon***, $C_{18}H_{18}O_4N_4$ = $(\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$, durch Schütteln einer wss. Lsg. von Weinsäurehydrazid mit Benzaldehyd, Platten aus

Pyridin, F. 230° unter Zers., wl. in A., leichter l. in Pyridin, $[\alpha]_D^{20} = +160{,}2°$, $[M]_D^{20} = +567°$ in Pyridin (p = 0,3826). — *Weinsäurefurfurylidenhydrazon*, $C_{14}H_{14}O_6N_4 = (\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_4H_3O)_2$, durch Schütteln einer wss. Lsg. von Weinsäurehydrazid mit Furfuraldehyd, Platten aus Pyridin u. A., F. ca. 204°, $[\alpha]_D^{20} = +239{,}6°$, $[M]_D^{20} = +737°$ in Pyridin (p = 0,8418). — *Weinsäureacetophenonhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_4N_4 = [\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)(C_6H_5)]_2$, aus Weinsäurehydrazid und Acetophenon, Kristalle aus Pyridin + A., F. ca. 232°, $[\alpha]_D^{20} = +104°$, $[M]_D^{20} = +397°$ in Pyridin (p = 0,747). — *Tartranil*, $C_{10}H_9O_4N = \overline{CHOH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CHOH}$, durch 4-stünd. Erhitzen von Weinsäure mit 2 Tln. Anilin auf 180°, Kristalle aus CH_3OH, F. 225° unter Zers., l. in W., A., Pyridin (bei 20° lösen 100 g W. 1,3079 g, 100 g CH_3OH 3,8315 g); es hat in W. (p = 0,5964) $[\alpha]_D^{20} = +114°$, $[M]_D^{20} = +236°$, in CH_3OH (p = 1,3049) $[\alpha]_D^{20} = +131°$, $[M]_D^{20} = +270°$ u. in Pyridin (p = 0,693) $[\alpha]_D^{20} = +131°$, $[M]_D^{20} = +270°$. — *Weinsäure-p-toluid*, $C_{11}H_{11}O_4N = \overline{CHOH\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CHOH}$, durch Erwärmen von 1 Mol. p-Toluidin mit 1 Mol. Weinsäure und 7-stünd. Erhitzen des so gebildeten sauren weinsauren p-Toluidins auf 200°, Kristalle aus W., F. 235° unter Zers., l. in A., Pyridin, usl. in Bzl.; es hat in CH_3OH (p = 1,976) $[\alpha]_D^{20} = +118{,}3°$, $[M]_D^{20} = +261°$ und in Pyridin (p = 6,317) $[\alpha]_D^{20} = +165{,}6°$, $[M]_D^{20} = +366°$. — *Diacetylweinsäure-o-toluidid*, $C_{22}H_{24}O_8N_2 = [\cdot CH(OCOCH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_7H_7]_2$, durch Erwärmen von Weinsäure-o-toluidid mit Acetylchlorid, schwach gelblich gefärbtes Pulver, F. 229°, ll. in Pyridin, unl. in W., sl. in A., $[\alpha]_D^{20} = +19{,}61°$, $[M]_D^{20} = +80{,}8°$ in Pyridin (p = 5,237). (Proceedings Chem. Soc. **19**. 229—30. 14/11. [5/11.*] 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1349—67. 1/12. 1903. Birmingham. The University.) HENLE.

L. J. Simon, *Über die Oxalessigsäure*. Die Oxalessigsäure, $COOH\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$, läfst sich durch alkal. Verseifung ihrer Ester nicht darstellen, dagegen gelingt diese Verseifung leicht, wie Vf. fand, durch konz. HCl. Man trägt 1 Tl. des Esters in 4 Tle. kons. HCl ein und schüttelt. Der Ester löst sich, und nach kurzer Zeit beginnt die in der konz. HCl unl. freie S. auszukristallisieren. Wenn der Oxalessigester nicht frisch destilliert ist, kann es vorkommen, dafs selbst beim Impfen der Lsg. keine S. auskristallisiert. Man gewinnt dann einen Teil des gesuchten Pred. durch Ausäthern der sauren Lsg. Der Ester kann durch seine Kupferverb. ersetzt werden. — Diese Methode der Verseifung läfst sich auch in anderen analogen Fällen, z. B. bei der Malonsäure, anwenden; letztere S. ist jedoch in kons. HCl l. und mufs aus der Lsg. durch Ä. ausgeschüttelt werden.

Die Oxalessigsäure schm. beim Erhitzen nicht, sondern zers. sich; die Zersetzungstemperatur schwankt mit der Erhitzungsdauer. Im gewöhnlichen App. zers. sie sich zwischen 148 und 150°, doch tritt die völlige Zers. bereits bei 100° ein, wenn die Säure 24 Stunden lang auf diese Temperatur erhitzt wird. Die S. ist ll. in Aceton, A. und Essigäther, wl. in Ä. und k. Essigsäure, unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. In k. W. ist sie l., zers. sich aber in dieser Lsg. bereits in der Kälte ziemlich rasch in Brenztraubensäure und CO_2. $FeCl_3$ färbt die wss. und alkoh. Lsg. der S. intensiv rot, desgleichen Nitroprussidnatrium und Kalilauge; Essigsäure ruft im letzteren Fall Übergang in Violett und darauf Entfärbung hervor. Nitroprussidnatrium und Ammoniak bewirkt Blaufärbung infolge der B. von Brenztraubensäure. Durch die Rkk. ihres K-Salzes mit den Metallsalzen, ebenso mit $KMnO_4$, unterscheidet sich die Oxalessigsäure scharf von der Oxal- u. Essigsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 855—57. [23/11.* 1903.]) DÜSTERBEHN.

Robert Selby Morrell und **James Murray Crofts**, *Einwirkung von Wasser-*

stoffsuperoxyd auf Kohlehydrate bei Gegenwart von Ferrosulfat. IV. Nachdem frühere Unterss. (J. Chem. Soc. London **75**. 786; **77**. 1219; **81**. 666; C. **99**. I. 1160; **1900**. II. 947; **1902**. I. 859; II. 109) ergeben hatten, daſs bei Einw. von H_2O_2 auf Arabinose, Rhamnose u. andere Zucker in Ggw. von $FeSO_4$ Osone gebildet werden, wurde die Einw. von p-Bromphenylhydrazin u. Phenylbenzylhydrazin auf wss. Lagg. dieser Osone untersucht. Läſst man p-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur auf eine wss. Lsg. von *Arabinoson* einwirken, so resultiert *p-Bromphenylarabinosazon*, $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$, kugelartige Aggregate aus Bzl., F. 171° unter Zers., ll. in A., Ä., wl. in Chlf., swl. in Bzl.; daneben wurden geringe Mengen einer gelblichbraunen, körnigen Substanz von der Zus. $C_{17}H_{20}O_5N_4Br_2$, F. 112° unter Zers., erhalten, die vielleicht das *p-Bromphenylhydrasid einer Arabinosehydrazosäure*, $CH_2OH \cdot (CHOH)_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, darstellt. Daſs die Eigenschaften des p-Bromphenylarabinosazons, welches auch aus Arabinose in bekannter Weise gewonnen werden kann, von denen des durch NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3387; C. **1900**. I. 105) beschriebenen Prod. abweichen, dürfte auf dem Einfluſs des zum Umkristallisieren verwandten Lösungsmittels beruhen. — Eine wss. Lsg. von *Rhamnoson* liefert bei analoger Behandlung mit p-Bromphenylhydrazin *p-Bromphenylrhamnosazon*, $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2$, gelbe Nadeln aus verd. A. oder Bzl., F. 215° unter Zers.; Rhamnose selbst liefert, unter gleichen Bedingungen der Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin unterworfen, *Rhamnose-p-bromphenylhydrazon*, $C_{12}H_{17}O_4N_2Br$, rhomboedrische Platten aus A., F. 167° unter Zers. — Durch Erwärmen einer wss. Rhamnosonlsg. mit alkoh. Phenylbenzylhydrazin erhält man weder ein Osazon, noch ein Hydrazon, sondern, wie es scheint, ein *Ketohydrasid* von der Zus. $CH_2 \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelbe, amorphe, aus Bzl. durch PAe. fällbare Substanz, die bei 50° erweicht und zwischen 50 u. 60° schm., sll. in Bzl. u. A.

Neben den Osonen entstehen bei Einw. von H_2O_2 auf Kohlehydrate in Ggw. von $FeSO_4$ auch verschiedene SS., die sich mit Hilfe von Pb-Acetat abtrennen lassen, und deren Menge um so gröſser ist, je höher die Temperatur steigt, und je mehr H_2O_2 für die Oxydation verwandt wird. Bei Einw. von H_2O_2 u. $FeSO_4$ auf *Arabinose* wird neben Arabinoson Glyoxylsäure gebildet; behandelt man wss. Lagg. von *Glucose* oder *d-Fruktose* mit 4 Mol. H_2O_2 u. $FeSO_4$, so resultieren in beiden Fällen Oxalsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure u. Trioxybuttersäure. Das Auftreten von Glykolsäure als Oxydationsprod. von Glucose ist auffällig u. auch durch die Annahme, daſs das Zuckermolekül vor Aufspaltung der Kohlenstoffkette in ein Oson übergeführt wird, nicht leicht zu erklären. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 208. 14/11. 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1284—92. 1/12. 1903. Cambridge. GONVILLE and CAIUS College Laboratory.) HENLE.

E. Frankland Armstrong, *Studien über Enzymwirkung. I. Die Beziehung der stereoisomeren α- und β-Glucoside zu den entsprechenden Glucosen.* Das Studium der Einw. von Enzymen auf die stereoisomeren α- u. β-Alkylglucoside hat ergeben, daſs dieselben durch Enzyme in die entsprechenden Glucosen verwandelt werden. Unterwirft man eine Lsg. von *α-Methylglucosid* der Hydrolyse durch Maltase, so läſst sich auf Zusatz von NH_3 eine deutliche Abnahme des Drehvermögens feststellen; hieraus folgt erstens, daſs *α-Glucose* gebildet wird, zweitens, daſs die gewöhnliche kristallinische Glucose von hohem Drehvermögen α-Glucose ist und mit den α-Glucosiden in Beziehung steht. Bei entsprechenden mit *β-Methylglucosid* u. Emulsin ausgeführten Verss. bewirkte NH_3 ein Ansteigen des Drehvermögens; hierdurch erweist sich *β-Glucose* als unmittelbares Prod. der Hydrolyse, gleichzeitig ergibt sich die Möglichkeit, die TANRETsche feste γ-Glucose mit den β-Glucosiden in Beziehung zu setzen. — Hydrolysiert man *Maltose* mit Hilfe von Maltase, so ent-

steht eine Glucose, deren Drehvermögen auf Zusatz von NH_3 abnimmt; wiederum ein Beweis dafür, daſs α-Glucose das Anfangsprod. der Hydrolyse von α-Glucosiden ist. Bei der Hydrolyse des *Rohrzuckers* mittels Invertase wird ein Gemisch von Glucose und *Lävulose* gebildet; bei der Hydrolyse der *Raffinose* durch Invertase resultieren Lävulose und *Melibiose*; in beiden Fällen ist auf Zusatz von NH_3 eine Abnahme des Drehvermögens zu beobachten. — Glucose besitzt ohne Zweifel eine laktonartige Struktur und besteht in Lsg. aus einem Gemisch zweier stereoisomerer Laktone; die Änderung des Drehvermögens, welche gelöste Glucose erleidet, ist ein Zeichen des Übergangs der einen oder anderen Form des Laktons in ein Gemisch beider Formen. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 209. 14/11. 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1305—13. 1/12. 1903. City and Guilds of London Institute. Central Technical College. Chemical Department.) HENLE.

T. Martin Lowry, *Studien über dynamische Isomerie. I. Die Mutarotation der Glucose.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1314—23. 1/12. 1903. City and Guilds Institute. Central Technical College. Chemical Department. — C. **1903**. II. 193.) HENLE.

C. Reichard, *Über die Einwirkung des Kaliumrhodanats auf Ammoniumheptamolybdat.* Gibt man zur wss. Lsg. von molybdänsaurem Alkali oder Ammon etwas CNSK, säuert dann mit HCl an u. läſst metallisches Zink auf diese Lsg. einwirken, so entsteht eine intensive, karminrote Färbung. Das gebildete *Molybdänrhodanid* ist durch Ä. ausschüttelbar, wird im Gegensatz zu Eisenrhodanid durch Phosphorsäure nicht zers. Versetzt man eine Molybdatlsg. mit Rhodankalium und HCl, so bleibt sie nicht farblos, wie bei FRESENIUS angegeben wird, sondern färbt sich gelb, wird bei Neutralisation farblos, auf Säurezusatz wieder gelb, so daſs sie sich wie ein Indikator verhält. Bei 12—15stündigem offenen Stehen geht die gelbe Farbe in das obige Rot über.

Auf Zusatz einer starken Rhodankaliumlsg. zu selbst verd. Lsgg. von Ammoniummolybdat scheidet sich ein flockiger, bis käseartiger weiſser Nd. aus, während Wolframsäure unter gleichen Bedingungen einen Nd. gibt. Eine 2. Verb. findet sich im Filtrate, die sich auf Säurezusatz intensiv gelb färbt, während sich der Nd. farblos in HCl auflöst. In konz. H_2SO_4 wird der Nd. sofort tiefblau, löst sich in der S. aber nicht auf. Durch Erwärmen wird die Farbe zers., ebenso durch Wasserzusatz. Die Lsg. des Nd. in Alkalien wird bei Ansäuerung ohne Auftreten eines Nd. gelb, auf Zusatz von Zink erst farblos, dann blau. (Chem.-Ztg. **27**. 1134—35. 18/11. 1903.) WOY.

B. D. Steele, *Notiz über einige Reaktionen des Vanadintetrachlorids.* Bei einer Reihe von Verss., die ausgeführt wurden, um festzustellen, ob nicht *Vanadintetrachlorid* als zweckmäſsiges Chlorierungs- u. Kondensationsmittel Verwendung finden finden könne, ergab sich, daſs man durch Kochen dieser Verb. (15 g) mit *Benzol* (25 g) einen dunkelmalvenfarbigen *Körper* erhält, welchem die Zus. $VCl_3 \cdot 2C_6H_6$ zukommt; derselbe verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch an Gewicht u. zers. sich beim Erhitzen auf 100° vollständig unter Abgabe des C_6H_6. Bei der Rk. zwischen VCl_4 und C_6H_6 wird das Vanadintetrachlorid zu Trichlorid reduziert, und das in Freiheit gesetzte Cl greift das Benzolmolekül an unter Entw. von HCl und B. von Chlorbenzol oder anderen höher chlorierten Benzolsubstitutionsprodd.

Für die Chlorierung von Nitrobenzol läſst sich VCl_4 nicht verwerten; für Bzl. wurde es dagegen mit Erfolg angewandt: leitet man in ein Gemisch von 4,5 g VCl_4 u. 100 g C_6H_6 einen raschen Cl-Strom, so entwickelt sich HCl, u. es resultieren Chlorbenzol u. Hexachlorbenzol. — Als Kondensationsmittel für Laboratoriumszwecke hat VCl_4 keinen Wert. Versucht man, Acetylchlorid u. Benzol bei Ggw. von VCl_4 zu

kondensieren, so erhält man nur geringe Mengen Acetophenon; andere ähnliche Verss. führten gleichfalls zu ungünstigen Resultaten. — Die malvenfarbige Verb. $VCl_3 \cdot 2C_6H_6$ reagiert mit Ä. unter Wärmeentw. u. liefert eine blaue Lsg., die, über H_2SO_4 im Exsikkator eingedampft, blaue, tafelförmige Kristalle hinterläßt; dieselben halten sich nur bei Ggw. von überschüssigem Ä. u. in einer trocknen Atmosphäre. Befriedigende Analysen der Verb. waren bei ihrer Unbeständigkeit nicht zu erzielen. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 222—23. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

A. W. Crossley, *3,5-Dichlor-1,1,2-trimethyl-$\Delta^{3,4}$-dihydrobenzol.* (*Eine Berichtigung.*) Die bei Einw. von PCl_5 auf *Trimethyldihydroresorcin* entstehende, seinerzeit (J. Chem. Soc. London **79**. 144; C. **1901** I. 568) als *3,5-Dichlor-1,1,2-trimethyl-$\Delta^{3,4}$-dihydrobenzol* ($\Delta^{3,5}$-2,6-Dichlor-3,4,4-trimethyldihydrobenzol), $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CH_3):CCl\\CH_2\text{——}CCl\end{matrix}>CH$, beschriebene Verb. hat sich als *Dichlortrimethylbenzol*, $C_6HCl_2(CH_3)_3$, erwiesen. — Dichlortrimethyldihydrobenzol bildet sich ebenfalls bei der Einw. von PCl_5 auf Trimethyldihydroresorcin und ist in der unter 31 mm Druck bei 120—125° sd. Fl. enthalten. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 227. 14/11. [5/11*.] 1903.) HENLE.

H. O. Jones, *Studium der Isomerie und optischen Aktivität fünfwertiger Stickstoffverbindungen.* Es wurde versucht, isomere quaternäre Ammoniumverbb. vom Typus $NR'R''R_2'''X$ darzustellen. Die Existenz solcher Isomeren ist theoretisch möglich bei jeder Konfiguration des N-Atoms, da die Arbeiten von POPE und seinen Mitarbeitern gezeigt haben, daß die Konfiguration von Radikalen um ein fünfwertiges Stickstoffatom eine stabile ist und optische Aktivität veranlaßt. Bei Annahme der „pyramidalen" Konfiguration BISCHOFFs, welche die beste Erklärung der bisher bekannten Tatsachen liefert, sollten zwei Isomere erwartet werden, von denen eins fähig sein müßte, in optisch aktiven Formen zu existieren. — Sieben Verbb. vom gewünschten Typus wurden bereitet und deren Eigenschaften studiert, doch ergab sich keinerlei Anzeichen von Isomerie. Die Unters. der Verbb. auf optische Aktivität geschah durch fraktionierte Kristallisation der d-Kampfersulfonate u. d-Bromkampfersulfonate aus nichthydroxylhaltigen Lösungsmitteln; eine Spaltung wurde in keinem Falle bewirkt, die gebildete Verb. besitzt also in allen Fällen eine plansymmetrische Konfiguration.

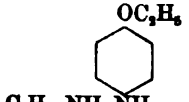
Optische Aktivität, die auf einem asymmetrischen N-Atom beruht, ist zu erwarten bei α- und β-substituierten Pyridiniumverbb. und bei gewissen Tetrahydrochinoliniumderivaten. Einige dieser Verbb. wurden nach der erwähnten Methode untersucht, indes konnte aus unbekannten Gründen eine Spaltung nicht erzielt werden. — *d-Phenylbenzylmethyläthylammonium-d-kampfersulfonat* schm. bei 181° und das entsprechende Jodid bei 146—147°; das Pt-Salz des *d-Phenylmethyläthylallylammonium-d-bromkampfersulfonats* schm. bei 159—160°. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 228—29. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

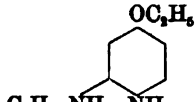
P. Jacobson und **A. Hugershoff**, *Über Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazoverbindungen.* (9. Mitteilung über Reduktionsprodukte von Azoverbindungen.) Geht man von der Annahme aus, daß die Ursache der Umlagerungsprozesse, durch welche aus Hydrazoverbb. unter dem Einfluß von SS. Basen der Diphenylreihe oder Semidinbasen entstehen, darin besteht, daß Hydrazoverbb. selbst indifferenten Charakter, die Umwandlungsprodd. aber stark basischen Charakter besitzen, so kommt man zu der Vermutung, daß auch andere Agenzien, welche auf die Hydrazogruppe —NH·NH— an sich nicht, wohl aber auf die primäre Amidgruppe reagieren können, die gleiche Umlagerung bewirken können. Ein solches Agens ist der CS_2. Die Verss., welche die Vff. von diesem Gesichtspunkt

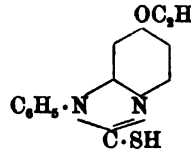
aus angestellt haben, zeigten, daſs Hydrazoverbb. von CS_2 leichter als Azoverbb. verändert werden, und daſs die untersuchten Fälle, je nach der Natur der angewandten Hydrazoverb., sich auf zwei Reaktionstypen zurückführen lassen. Der erste Typus findet seinen Ausdruck in der Gleichung:

$$R\cdot NH\cdot NH\cdot R + CS_2 = R\cdot NH\cdot CS\cdot NHR + S,$$

entspricht also der Spaltung des Hydrazokörpers durch SS.; dieser Prozeſs wurde bei sämtlichen untersuchten Hydrazokohlenwasserstoffen beobachtet. Die Hydrazophenoläther der Parareihe dagegen [z. B. *Benzolhydrazophenetol* (I.)], welche durch SS. hauptsächlich in Orthosemidine (II.) umgelagert werden, liefern bei der Einw. von CS_2 Thiocarbonylderivate dieser Umlagerungsprodd. (III.), die

I. 

II. 

III. 

als *Benzimidazole* — für den Fall des Benzolhydrazophenetols entsteht *1-Phenyl-2-sulfhydryl-6-äthoxybenzimidazol* — bezeichnet werden können. Nach diesem zweiten Reaktionstypus wird also tatsächlich eine Umlagerung des Hydrazokörpers durch CS_2 bewirkt, was die oben entwickelte, zu den Verss. Veranlassung gegebene Überlegung zu stützen scheint. Trotzdem sind die Vff. nicht geneigt, die Ursache der Umlagerung darin zu suchen, daſs der N aus einer gegen CS_2 indifferenten in eine gegen diesen reaktive Bindungsform überzugehen bestrebt ist. Dagegen spricht hauptsächlich der Umstand, daſs in allen untersuchten Fällen niemals das CS_2-Derivat einer Diphenylbase oder eines Parasemidins, sondern nur die cyklisch konstituierten Sulfoharnstoffe der Orthosemidinbasen erhalten wurden. Die Ursache des Prozesses kann daher wohl mit gröſserem Rechte in der Tendenz zur B. des beständigen, fünfgliedrigen Imidazolringes erblickt werden.

Experimenteller Teil. 1-Hydrazobenzol und CS_2. Als geeignete Reaktionstemperatur erwies sich 150—160°; 1 Tl. Hydrazobenzol wurden mit 4—5 Tln. CS_2 6 Stdn. auf diese Temperatur erhitzt; als einziges Reaktionsprod. auſser S wurde *Sulfocarbanilid* (F. 148—149°) gewonnen.

p-Hydrazotoluol (4,4'-Dimethylhydrazobenzol) und CS_2 lieferten bei 150—160° in analoger Weise *Di-p-tolylsulfoharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S$ (F. 176°). — o-Hydrazotoluol und CS_2 gaben bei 150° *Di-o-tolylsulfoharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S$, 2-Methylhydrazobenzol in analoger Rk. *Phenyl-o-tolylsulfoharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2S$ (F. 140°).

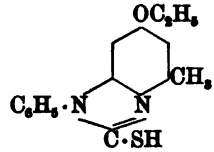
Benzolhydrazophenetol (F. 86°) lieferte beim 6-stündigen Erhitzen mit CS_2 auf 150° neben Gemischen der offenen Sulfoharnstoffe — Diphenyl- und Diphenetyl-, bezw. Phenylphenetylsulfoharnstoff —, welche in der CS_2-Mutterlauge gelöst bleiben, als charakteristisches Reaktionsprodukt *1-Phenyl-2-sulfhydryl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{15}H_{14}ON_2S$ (III.); Nadeln aus A., F. 229°; identisch mit dem CS_2-Derivat der Bohnschen Base (II.); bleibt beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 200° unverändert; Hg-Salz, $C_{30}H_{26}O_2N_4S_2Hg$, durch Kochen der alkoh. Lsg. mit frisch gefälltem HgO. — Acetylverb. $C_{17}H_{16}O_2N_2S$, Nadeln aus Eg., F. 163—164°; unl. in Alkalien.

Vom p-Toluolhydrazophenetol (F. 96—97°) aus gelangt man beim Erhitzen mit CS_2 auf 150° zum *1-p-Tolyl-2-sulfhydryl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{16}H_{16}ON_2S$; asbestähnliche Nadeln aus A., F. 205—206°; ll. in h. A., l. in Alkalien; zeigt das gleiche Verhalten wie die vorher beschriebene Verb., Acetylderivat $C_{18}H_{18}O_2N_2S$, farblose Nadeln aus Eg., F. 145°.

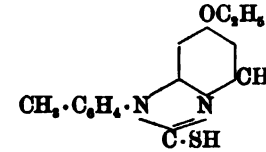
In der CS_2-Mutterlauge findet sich noch ein zweites Reaktionsprod. in untergeordneter Menge, den durch Spaltung des p-Toluolhydrazophenetols entstandenen

p-Tolyl-p-phenetylsulfoharnstoff, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NHCS \cdot NH \cdot C_6H_4OC_2H_5$; F. 134—135°. — Benzolhydrazo-m-kresetol (2-Methyl-4-äthoxyhydrazobenzol) — $C_{15}H_{16}ON_2$, farblose Kristalle, F. 100° —, bei dessen Umlagerung durch saure $SnCl_2$-Lsg. die Orthosemidinbildung im Vergleich zum Benzolhydrazophenetol starken Rückgang zeigt, liefert bei der Rk. mit CS_2 in besonders guter Ausbeute *1-Phenyl-2-sulfhydryl-4-methyl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{16}H_{16}ON_2S$ (IV.); Nadeln aus A., F. 244—245°; l. in Alkalien; wird durch alkoh. Kali bei 200° nicht verändert. — Gleichfalls einen cyklischen Sulfoharnstoff liefert trotz der Anhäufung orthoständiger Gruppen in seinem Molekül das o-Toluolhydrazo-m-kresetol (F. 80°) beim Behandeln mit CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur; es entsteht das *1-o-Tolyl-2-sulfhydryl-4-methyl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{17}H_{18}ON_2S$ (V.); farblose Nadeln aus A., F. 240°; swl. in A.

IV.



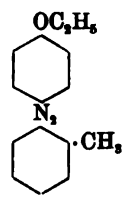
V.



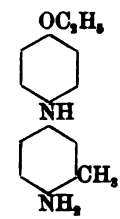
Die Rk. zwischen p-Toluolhydrazo-o-kresetol (3,4'-Dimethyl-4-äthoxyhydrazobenzol) und CS_2 (bei 150°) führt zu einem komplizierten Gemenge schwer trennbarer Verbb., aus dem das durch Umlagerung entstandene *1-p-Tolyl-2-sulfhydryl-5-methyl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{17}H_{18}ON_2S$, F. 205—206°, identisch mit dem von Jacobson und Schwarz (Liebigs Ann. **287**. 202) erhaltenen Prod. der Einw. von CS_2 auf 2-Amido-4,4'-dimethyl-5-äthoxydiphenylamin, sowie der durch Spaltung gebildete *Di-p-tolylsulfoharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S$, F. 175°, isoliert werden konnten. — p-Toluolhydrazo-p-kresetol (4',5-Dimethyl-2-äthoxyhydrazobenzol) — F. 55°, sll. in Bzl. und Lg. — geht beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° zum größten Teil unter Spaltung in *p-Tolyl-p-kresetylsulfoharnstoff*, $C_{17}H_{20}ON_2S$, über; prismatische Tafeln aus A., F. 158°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3841—57. 21/11. [7/11.] 1903. Berlin.) Hönigsberger.

P. Jacobson, G. Franz u. K. Zaar, *Über die saure Reduktion des o-Toluolazophenetols und der Brombenzolazophenetole.* (10. Mitteilung über Reduktionsprodukte von Azoverbindungen.) Wie in der 8. Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 890; C. **98**. I. 1266) angegeben ist, bedürfen einige der früheren Verss. über das quantitative Verhältnis der Prodd., welche bei der Reduktion der Azophenoläther entstehen, der Revision, und zwar sind es diejenigen Verss., bei denen früher auf Grund des Ausfalls der „Nitritreaktion" das Vorhandensein erheblicher Mengen eines Orthosemidins als ausgeschlossen betrachtet, und der Gesamtbetrag der Umlagerungsbasen als Parasemidin in Rechnung gezogen wurde. In der vorliegenden Abhandlung werden daher neue Verss. über die Reduktion des o-Toluolazophenetols (I.) mitgeteilt, aus welchen hervorgeht, daß hierbei neben dem früher bereits charakterisierten Parasemidin (II.) (Liebigs Ann. **287**. 163 ff.) auch ein Orthosemidin (III.) entsteht. Auch unter den neuen Versuchsbedingungen ent-

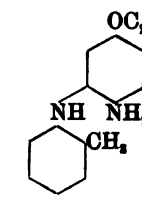
I.



II.



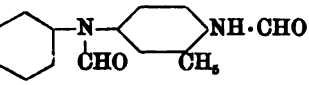
III.

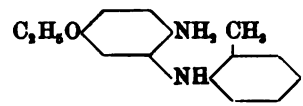


steht indessen das Parasemidin in überwiegender Menge. Daß bei den früheren Verss.

das Orthosemidin unentdeckt blieb, wird dadurch verständlich, daſs die Nitritrk. des Orthosemidins bei Ggw. gröſserer Mengen von Parasemidin undeutlich wird oder ganz ausbleibt (vgl. den experimentellen Teil!). — Diesen Verss. reihen sich solche über das Verhalten der drei stellungsisomeren Brombenzolazophenetole an, welche einen Einblick gewinnen lassen sollten, ob die Ggw. stark negativer Substituenten im Komplex des Benzolazophenetols auf das Verhalten bei der Reduktion und Umlagerung einen anderen Einfluſs ausübt, als die Ggw. der indifferenten Gruppen CH_3· u. ·OC_2H_5. Ihr Ausgang zeigt, daſs dies nicht der Fall ist.

I. Neue Versuche über die Reduktion des o-Toluolazophenetols. Bei diesen Verss. zeigte die entsprechende Umlagerungsbasenfraktion, welche bei früheren Verss. (LIEBIGs Ann. **287**. 144) mit Nitrit keine Orthosemidinrk. hervortreten lieſs, stets mehr oder minder erhebliche Trübung. Die quantitative Aufarbeitung geschah mittels der Ameisensäuretrennung; dabei ergaben sich bei einer Reihe einzelner Verss. Differenzen in dem jedesmaligen Verhältnis zwischen Ortho- und Parasemidin; die Ursache dieser Inkonstanz konnte nicht ermittelt werden. In zwei Fällen wurden gefunden: 22 (17)% Orthosemidin, 27 (36)% p-Semidin, 46 (41)% Spaltung. *Diformylverb. des p-Semidins* (I.) $C_{17}H_{18}O_3N_2$. Stäbchen aus

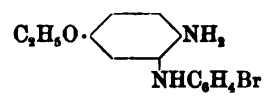
IV. 

V. 

verd. A., F. 140°; swl. in w. Lg. und Ä., ll. in A. und Chlf. — Die Orthosemidinbildung erfolgt in gröſserem Betrage (20—35%), wenn man zur Reduktion die WITTschen Bedingungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2352) in Anwendung bringt. Das Orthosemidin, *2-Amino-2'-methyl-5-äthoxydiphenylamin* (II.), $C_{15}H_{16}ON_2$, bildet Blättchen aus Lg., F. 82—83°; ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in Lg.; gibt in verd. salzsaurer Lsg. mit Nitrit zunächst Rotfärbung, dann starke Trübung; die Farbenveränderung war noch bei einer Verdünnung von 1 : 3000 wahrzunehmen, dagegen blieb sie aus, wenn man das Orthosemidin im Gemisch mit dem Parasemidin (12%: 88%) prüfte. — *Methenylverbindung des 2-Amino-2'-methyl-5-äthoxydiphenylamins, 1-o-Tolyl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{16}H_{16}ON_2$, entsteht direkt durch Kochen der Rohbase mit wasserfreier Ameisensäure; weiſse Nadeln aus Lg., F. 77—78°. — *Stilbazoniumbase 1-o-Tolyl-2,3-diphenyl-2-oxy-7-äthoxy-1,2-dihydrochinoxalin*, $C_{35}H_{26}O_2N_2$, in üblicher Weise aus der Rohbase dargestellt; gelbe Tafeln; F. 172°; ll. in Bzl., Ä. u. h. A., in konz. HCl mit orangeroter, in konz. H_2SO_4 mit himbeerroter Farbe. — Bei der Darst. des Orthosemidins entsteht in geringer Menge eine Base, deren Chlorhydrat aus der äther. Lsg. der Orthosemidinfraktion durch HCl-Gas ausgefällt wird; die Unters. der nur in geringer Menge zur Verfügung gestandenen Verb. machte das Vorliegen eines durch Äthoxylspaltung entstandenen Methylbenzidins wahrscheinlich.

II. Reduktion der Brombenzolazophenetole. 1. o-Brombenzolazophenetol. Bei der Darst. des Brombenzolazophenols kann als Nebenprodukt *Phenoldisazo-o-brombenzol*, $(Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2)_2C_6H_2OH$, isoliert werden; rotbraune Täfelchen vom F. 160°; swl. in A., Ä. und Lg., ll. in Eg. u. Bzl. Durch Kochen des Brombenzolazophenols in alkoh. Lsg. mit Äthyljodid unter Zugabe von Na-Äthylatlsg. erhält man das *o-Brombenzolazophenetol*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$; gelbrote Blättchen aus A., F. 39°; ll. in A., Ä. u. Lg. Unter den WITTschen Reduktionsbedingungen geht es über in: a) das Parasemidin, *4-Amino-4'-äthoxy-3-bromdiphenylamin*, $C_{14}H_{15}ON_2Br$, in einer Ausbeute von 36%, welches sich direkt als Chlorhydrat aus der Reaktionsfl. ausscheidet; weiſse Blättchen aus Lg.; F. 54°; ll. in A. und Ä.; zeigt die typischen Parasemidinrkk.; m-Nitrobenzylidenderivat, $C_{21}H_{18}O_3N_3Br$;

Nadeln aus A., F. 137—138°; ll. in A., Ä. und Lg. b) das entsprechende Orthosemidin in einer Ausbeute von 21%, dessen Isolierung nur in Form der Methenylverb., *1-o-Bromphenyl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{15}H_{13}ON_2Br$, durchgeführt wurde; Pikrat, $C_{15}H_{13}ON_2Br \cdot C_6H_3O_7N_3$; gelbgrüne Nadeln aus A. F. 176°; wl. in A., fast unl. in Äther. — 2. m-Brombenzolazophenetol. *m-Brombenzolazophenol*, $C_{12}H_9ON_2Br$, kristallisiert in gelbroten Blättchen vom F. 139—140°. Das bei der Darst. als Nebenprod. auftretende *Phenoldisazo-m-brombenzol*, $C_{18}H_{12}ON_4Br_2$, kristallisiert aus Lg. in gelben Nadeln vom F. 162—163°; wl. in A. und Ä., ll. in Eg. und Bzl. — *m-Brombenzolazophenetol*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, in analoger Weise wie die Orthoverb. dargestellt, bildet rote, rhombische Tafeln (aus Lg.) vom F. 68°; durch Reduktion unter den „normalen" Reduktionsbedingungen liefert es in einer Ausbeute von 35% ein Orthosemidin *2-Amino-5-äthoxy-3'-bromdiphenylamin*, welches sich etwa zur Hälfte als harziges Zinndoppelsalz abscheidet, zur Hälfte in der salzsauren Mutterlauge, gemischt mit 42% Spaltungsbasen u. 13% p-Semidin, zurückbleibt, aus der man es nach Abtreibung der Spaltungsbasen durch die „Ameisensäuretrennung" isolieren kann; die Isolierung des p-Semidins gelingt nur in Form einer harzigen M., welche jedoch alle typischen Rkk. zeigt. Stilbazoniumbase des Orthosemidins, *1-m-Bromphenyl-2,3-diphenyl-2-oxy-7-äthoxy-1,2-dihydrochinoxalin*, $C_{28}H_{23}O_2N_2Br$, gelbe Kristalle aus A., F. 166—169°; fluoresziert in verd. alkoh. Lg. grüngelb; l. in konz. HCl mit kirschroter, in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe. *1-m-Bromphenyl-2-sulfhydryl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{15}H_{13}ON_2BrS$, durch Kochen von 1 Tl. o-Semidin mit 5 Tln. CS_2 in alkoh. Lg.; weiße Nadeln aus A., Tafeln aus Bzl., F. 201°. — *1-m-Bromphenyl-6-äthoxybenzimidazol*, $C_{15}H_{13}ON_2Br$. Durch Kochen des o-Semidins mit Ameisensäure; Nadeln aus A., F. 130°; l. in A., Bzl., sowie in verd. HCl; bildet ein wl. Nitrat. — Pikrat, $C_{15}H_{13}ON_2Br \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln vom F. 220—221°. — Salicylaldehydderivat des o-Semidins, $C_{21}H_{19}ON_2Br$; gelbe Nadeln aus A., F. 116°; l. in A., Ä. und Lg. — 3. *p-Brombenzolazophenetol* wird unter den normalen Reduktionsbedingungen zu ca. 75% gespalten; bei vorsichtiger Umlagerung des entsprechenden Hydrazokörpers liefert es das Orthosemidin der Formel VI.

VI. 

Die Resultate der vorliegenden Unterss. sind im Zusammenhang mit den Ergebnissen früherer Verss. in einer Tabelle zusammengestellt. Aus derselben erkennt man, daß durch die Einführung des negativen Br-Atoms in das Molekül des Benzolazo-p-phenetols auf den Verlauf des Umlagerungsvorganges kein wesentlich anderer Einfluß ausgeübt wird, als durch die indifferente Methylgruppe, daß ein Substituent an den Stellen 2 und 2' die o-Semidinbildung erheblich herabsetzt, meist zugunsten der p-Semidinbildung, und daß endlich bei symmetrischer Substituentenverteilung (Eintritt des Substituenten in 4'-Stellung) die Spaltung zur Hauptrk. wird. Die Ggw. eines Substituenten an der Stelle 3' bewirkt gleichfalls einen Rückgang des o-Semidinbetrages. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3857—72. 21/11. [7/11.] 1903. Berlin.) HÖNIGSBERGER.

A. G. Green und **A. G. Perkin**, *Polythiosulfosäuren von p-Diaminen.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 206. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1328.) HENLE.

D. R. Boyd, *Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die aromatischen Äther des Glycerins. Teil II.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 202. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1058.) HENLE.

S. Ruhemann, *Kondensation von Phenolen mit Estern ungesättigter Säuren. Teil VIII.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 201—2. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1059.) HENLE.

K. Auwers, *Notiz über einige aromatische Oxyketone.* Die im Nachfolgenden beschriebenen Verbb. sind für kryoskopische Zwecke (Z. physik. Ch. **32**. 99; C. **1900**. I. 499) von BETTERIDGE (Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1898) dargestellt worden. *Phenetol* und der *p-Kresoläthyläther* wurden mit den Säurechloriden nach FRIEDEL-CRAFTS kondensiert und die gewonnenen Phenoläther nach GATTERMANN mit $AlCl_3$ verseift. Für letzteren Zweck wurden die Äther in der 3-fachen Menge CS_2 gel. und mit der Hälfte ihres Gewichtes an pulverisiertem $AlCl_3$ 8 Stdn. auf 60—70° erhitzt; dann wurden die Al-Doppelverbb. mit sehr verd. HCl zers., die Ketone ausgeäthert, mit NaOH von unverseiften Anteilen befreit u. im Vakuum fraktioniert, bezw. durch Umkristallisieren gereinigt. — *p-Oxyisovalerophon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_4H_9$. Rhombische Prismen aus Ä.; F. 97—98°; ll., außer in Lg. und PAe. — *p-Oxypalmitophenon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$. Nadeln aus Lg.; F. 78°. — *3'-Nitro-4-oxybenzophenon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Prismen aus verd. A.; F. 173°; ll. in w. A., CS_2, Bzl., Chlf., weniger in Lg. — *3'-Nitro-4-äthoxybenzophenon*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Prismen aus A. + Lg.; F. 79—81°; ll. — *1'-Nitro-4-äthoxybenzophenon*, $C_{15}H_{13}O_4N$. Dunkelgelbe Prismen aus A.; F. 115°; zl. in k. A., Lg., sonst meist ll. — *3-Methyl-6-oxypropiophenon*, $(CH_3)(OH)C_6H_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. F. —2°; Kp_{22}. 135—140°. — *3-Methyl-6-oxy-n-butyrophenon*, $(CH_3)(OH)C_6H_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$. Rhombische Prismen aus verd. A.; F. 34°; ll. — *3-Methyl-6-äthoxy-n-butyrophenon*, $C_{13}H_{18}O_2$. Öl; Kp_{100}. 205°. — *3-Methyl-6-oxybenzophenon*, $(CH_3)(OH)C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbliche Blättchen aus Lg. oder A.; F. 84°; ll., außer in k. A., Lg. — *3-Methyl-6-äthoxybenzophenon*, $C_{16}H_{16}O_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 68°. — *3-Methyl-6-oxy-4'-nitrobenzophenon*, $(CH_3)(OH)C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbe Tafeln aus A.; F. 142 bis 143°; ll. in Bzl., Chlf., h. Lg.; wl. in A., k. Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3890—92. 21/11. [9/11.] 1903. Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

K. Auwers, *Über Darstellung und Verseifung von Phenoläthern nach der Gattermannschen Methode.* Bisher hat man angenommen, daß bei der Kondensation von Phenoläthern mit Säurechloriden und $AlCl_3$ der Säurerest stets ausschließlich in die p-Stellung zur Alkoxygruppe tritt; das folgende Beispiel zeigt jedoch, daß hierneben — allerdings nur in weit geringerem Betrage — auch eine B. des o-Derivats erfolgen kann. — Als 20 g *p-Nitrobenzoylchlorid* und 13,2 g *Phenetol* in 150 ccm CS_2 gel. und 10, bezw. 20, 40 und 60 g $AlCl_3$ hinzugefügt wurden, verlief die Hauptrk. bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Beendigung derselben wurde bis zum Aufhören der HCl-Entw. gelinde erwärmt, dann der CS_2 abdestilliert, der Kolbeninhalt mit W. + HCl zers. und ausgeäthert. Der äth. Extrakt gab an verd. NaOH die alkalil. Anteile ab und hinterließ beim Eindunsten das normale Hauptprod. der Rk., das *4'-Nitro-4-äthoxybenzophenon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Gelbliche Nadeln aus A. oder Eg.; F. 112°; ll., außer in Lg. und PAe. — Von alkalil. Prodd. hatte sich bei Anwendung von nur 10 g $AlCl_3$ lediglich *p-Nitrobenzoesäure* gebildet. Bei Verwendung von 20 und 40 g erwies sich das Alkalil. als mit nur Spuren dieser S. verunreinigtes *4'-Nitro-2-oxybenzophenon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$; gelbe Prismen; F. 111—113°; ll. in h. A., Ä., Eg., schwerer in Bzl., Lg. — Bei dem Vers. mit 60 g $AlCl_3$ ließen sich aus dem Alkaliextrakt nur geringere Mengen der o-Verb., neben dem p-Derivat u. p-Nitrobenzoesäure, isolieren; der große Überschuß von $AlCl_3$ hatte hier offenbar einen Teil des p-Äthers verseift und gleichzeitig einen gewissen Betrag des 4'-Nitro-2-oxybenzophenons unter B. von p-Nitrobenzoesäure gespalten. — Die Trennung der alkalil. Prodd. gelang durch Verreiben des mit S. gefällten Nd. mit k. verd. Sodalsg., welche das p'-Nitro-p-oxybenzophenon leicht, das isomere p',o-Derivat dagegen nur spurenweise löst; anhaftende p-Nitrobenzoesäure wird den Phenolen durch Digerieren mit NH_4-Carbonatlsg. entzogen. — Die Bedingungen, unter welchen BETTERIDGE (vgl. das voranstehende

Ref.) aus dem 4'-Nitro-4-äthoxybenzophenon und $AlCl_3$ das 4'-Nitro-2-oxybenzophenon erhalten hat, liefsen sich nicht wieder auffinden; die Verss. des Vfs. führten lediglich zum *4'-Nitro-4-oxybenzophenon*, $C_{13}H_9O_4N$. Gelbliche Nadeln, die bei 182° erweichen und bei 190—192° schm.; ll. in A., Ä., Eg.; kl. in Lg., PAe. — Acetylverb., $C_{15}H_{11}O_5N$. Nadeln aus A.; F. 131°. — Kondensiert man p-Nitrobenzoylchlorid nicht mit Phenetol, sondern mit *Anisol*, so entsteht neben dem zu erwartenden *4'-Nitro-4-methoxybenzophenon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, nur wenig alkalil. Substanz; diese ist hier aber nicht die o-Verb. vom F. 112°, sondern die bei 192° schm. p-Verb., gemischt mit p-Nitrobenzoesäure. Das Gewicht der alkalil. Stoffe war beim Anisol stets erheblich kleiner als beim Phenetol. — 4'-Nitro-4-methoxybenzophenon kristallisiert aus A. oder Eg. in spitzen Nädelchen vom F. 121°; zl. in A., Ä., Eg.; wl. in Lg., PAe.; die Verseifung mit $AlCl_3$ trat erheblich schwerer ein als bei dem analogen Äthyläther; sie ergab 4'-Nitro-4-oxybenzophenon und p-Nitrobenzoesäure. — Die Konstitution der Oxyketone vom F. 190—192° und 111—113° wurde einerseits durch Alkylierung und andererseits durch Überführung in das zugehörige Dioxybenzophenon ermittelt. Zu letzterem Zweck wurde die Nitroverb. mit $ZnCl_2$ + HCl in der Hitze reduziert, das Sn mit H_2S ausgefällt und das beim Eindampfen erhaltene salzsaure Salz der Base in schwefelsaurer Lsg. unter Einleiten von Wasserdampf gleichzeitig diazotiert und verkocht. Das so aus dem bei 190 bis 192° schm. Nitroketon neben nur wenig Harz gewonnene Dioxyketon erwies sich als *p,p'-Dioxybenzophenon*, $CO(C_6H_4 \cdot OH)_2$, vom F. 208—210°, und aus dem bei 121—122° schm. Methyläther resultierte analog das *4'-Oxy-4-methoxybenzophenon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Nadeln aus W. oder Toluol; F. 151—152°; ll. in AA., Aceton, schwerer in h. W., Bzl., Toluol, Chlf.; kl. in Lg.; die Alkylierung führte zum RÖSSLERschen *4,4'-Dimethoxybenzophenon*, $CO(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$, Tafeln und flache Prismen aus A., F. 143—144°. — Während das bei 190—192° schm. Nitroketon mit Jodmethyl und Alkali den Methyläther vom F. 120—121° zurücklieferte, wurde aus dem bei 111—113° schm. Nitroketon hierbei das isomere *4'-Nitro-2-methoxybenzophenon*, $(NO_2)(CH_3O)C_{13}H_8O$, vom F. 117—119° erhalten. Flache Prismen und Blättchen aus Ä. oder Lg.; wl. in k. A., Ä.; ll. in h. A., Eg.; kl. in PAe. — Das Dioxyketon aus dem bei 111—113° schm. Nitrooxyketon war identisch mit dem aus Phenol, Salicylsäure und $SnCl_4$ bei 115—120° (MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 657) erhältlichen *o,p'-Dioxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_3$; Nädelchen aus W.; F. 144°. — Wie nach früheren Erfahrungen zu erwarten stand, gab das p'-Nitro-o-oxybenzophenon bei der Molekulargewichtsbest. in Naphtalin normale, bezw. nur langsam ansteigende Zahlen, während die p,p'-Verb. sich kryoskopisch abnorm verhielt und mit zunehmender Konzentration der Lsgg. rasch wachsende Werte lieferte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3893—3902. 21/11. [9/11.] 1903. Greifswald. Chem Inst.)
STELZNER.

J. B. Cohen und **S. H. C. Briggs**, *Die Drehung der Menthylester der isomeren Chlorbenzoesäuren*. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 207. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1329.)
HENLE.

Robert Selby Morrell und **Albert Ernest Bellars**, *Benzylidenanilinacetessigsäureäthylester*. Bei Einw. von Benzylidenanilin sowohl auf frisch destillierten *Acetessigester*, wie auch auf das aus der $FeCl_3$-Doppelverb. regenerierte Prod. oder auf eine längere Zeit aufbewahrte Probe oder endlich auf das von KAHLBAUM zu beziehende Präparat wird stets ein und dieselbe Form des *Benzylidenanilinacetessigsäureäthylesters* gebildet, und zwar schm. derselbe nach dem Umkristallisieren aus Bzl. und CCl_4 bei 78—80°. Ein Zusatz von Piperidin oder ganz geringen Mengen $NaOC_2H_5$ (0,06 g $NaOC_2H_5$ auf 6,4 g Acetessigester) zu dem Gemisch von Acetessigester und Benzylidenanilin ist ohne Einfluſs auf das Versuchsergebnis; indes

müssen die zum Umkristallisieren zu verwendenden Lösungsmittel rein sein, anderenfalls ein konstanter F. nicht erhalten wird. Der Zusatz gröfserer Na-Äthylatmengen (0,03 g $NaOC_2H_5$ auf 1 g Acetessigester) zu dem Gemisch von Acetessigester und Benzylidenanilin veranlafst Abspaltung von Anilin und B. von β_1- und β_2-*Benzylidendiacetessigsäureäthylester* (vgl. RABE, LIEBIGs Ann. **313**. 176; C. **1900**. II. 1233). — Das Molekulargewicht des Benzylidenanilinacetessigesters in Bzl.- oder CCl_4-Lsg. nimmt sowohl mit zunehmender Verdünnung wie auch beim Erhitzen infolge eintretender Dissociation ab. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 209. 14/11. 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1292—98. 1/12. 1903. Cambridge. GONVILLE and CAIUS College Laboratory.) HENLE.

George Gerald Henderson, Thomas Gray und **Ewing Smith**, *Beiträge zur Chemie der Terpene. Teil I. Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe C. **1903**. II. 372). Die *Verbindung* $C_{10}H_{16} \cdot 2CrO_2Cl_2$ ist in trockenem Zustand ein graubraunes Pulver. — Das Semicarbazon des *Aldehyds* $C_9H_{15} \cdot CHO$ hat die Zus. $C_{11}H_{19}ON_3$, kristallisiert aus CH_3OH in Blättchen vom F. 191° und ist ll. in h. CH_3OH, wl. in k. CH_3OH. — Das Ag-Salz der *Säure* $C_9H_{15} \cdot CO_2H$, $Ag \cdot C_{10}H_{15}O_2$, wird durch Umkristallisieren aus sd. W. in farblosen Nadeln gewonnen. — Das *Keton* $C_9H_{14}:CO$ (nicht $C_8H_{14}:CO$, wie l. c. angegeben) hat D^{20}. 0,9678, n_D = 1,477 und ist unl. in W., sll. in organischen Lösungsmitteln; sein Semicarbazon, $C_{11}H_{17}ON_3$, farblose Nadeln aus CH_3OH, ist zll. in h. CH_3OH, wl. in k. CH_3OH. — Das *chlorhaltige Oxydationsprodukt des Pinens* ist ein kristallinischer, in A. und Ä. sll. Körper vom Kp_{20}. 145—150°. (J. Chem. Soc. London **83**. 1299—1305. 1/12. 1903. The Glasgow and West of Scotland Technical College.) HENLE.

E. Goulding, *Die Bestandteile des flüchtigen Öles der Rinde von Cinnamomum pedatinervium aus den Fidjiinseln.* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 201. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 794.) HENLE.

M. Gomberg und **G. T. Davis**. *Über Triphenylmethylacetat.* Verschiedene Forscher, wie HEMILIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1207), ALLEN und KÖLLIKER (LIEBIGs Ann. **227**. 116), HERZIG und WENGRAF (Monatshefte f. Chemie **22**. 612; C. **1901**. II. 774) haben Angaben über die B. von *Triphenylmethylacetat* durch Einw. von Acetylchlorid auf Triphenylcarbinol u. seinen Äthyläther gemacht; die Vff. bringen in der vorliegenden Abhandlung den Nachweis, dafs die von den bezeichneten Forschern beschriebenen Rkk. nicht zur B. des Acetats, sondern einfach zu der des *Triphenylchlormethans* führen, u. dafs ferner das Triphenylmethylacetat, das die Vff. nach einem besonderen Verf. dargestellt haben, andere Eigenschaften, wie die ihm zugeschriebenen, besitzt. Endlich folgt aus den Unterss. der Vff., dafs das Acetat unter den Versuchsbedingungen, welche für seine Darst. von jenen Autoren benutzt wurden, nicht existenzfähig ist.

Die Einw. von Acetylchlorid auf Triphenylcarbinol u. seinen Äthyläther verläuft nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3COR + CH_3COCl = (C_6H_5)_3C \cdot Cl + CH_3 \cdot CO_2R \quad (R = H, \text{ bez. } C_2H_5).$$

Die Rk. tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit beiden Verbb. aufserordentlich glatt und rasch ein, wenn man sie in k. Acetylchlorid auflöst; das gebildete *Triphenylchlormethan* wird sofort rein erhalten. — Die Einw. des Acetylchlorids verläuft auch bei anderen Triphenylmethanabkömmlingen im gleichen Sinne und ist von allgemeiner Anwendbarkeit für die Darst. ihrer Chloride (vgl. das folgende Ref.). Essigsäureanhydrid reagiert mit Triphenylcarbinol selbst beim längeren Kochen nicht.

Die Darst. des Triphenylmethylacetats, $C_{21}H_{18}O_2$, gelang den Vff. durch Kochen einer mit überschüssigem Ag-Acetat versetzten Lsg. von Triphenylchlormethan in Bzl. unter sorgfältigem Ausschluſs von Feuchtigkeit, sowie auch ohne Anwendung von Hitze bei dreiwöchentlichem Schütteln der bezeichneten Substanzen in äth. Lsg.; Kristalle aus Lg. und Essigäther; F. 87—88°, all. in organ. Mitteln; wird durch W. und A. leicht unter Rückbildung des Carbinols oder dessen Äthyläther zers.; durch gelindes Erwärmen mit HCl-freiem Acetylchlorid in Triphenylchlormethan übergeführt. Im Hinblick auf diese Ergebnisse kann die von GOMBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 384; C. **1903**. I. 715) über die Einw. von Essigsäure auf Triphenylchlormethan angegebene Gleichung:

$$(C_6H_5)_3CCl + HCO_2CH_3 = (C_6H_5)_3C{\cdot}O{\cdot}COCH_3 + HCl$$

nicht mehr aufrecht erhalten werden; eine Unters. des Reaktionsprod. hat ergeben, daſs sich unter den damals bezeichneten Verhältnissen nur Triphenylcarbinol bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3924—27. 21/11. [9/11.] 1903. Ann Arbor. Mich.)
HÖNIGSBERGER.

M. Gomberg, *Über die Existensfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind.* [Vorläufige Mitteilung.] Vf. hat den Vers. gemacht, die Rk., die ihrer Zeit zur Auffindung des Triphenylmethyls führte, auf mehrere dem Triphenylchlormethan analoge Körper anzuwenden. Untersucht wurden Tri-p-tolylchlormethan, Phenyldi-p-tolylchlormethan, Tri-p-nitrotriphenylchlormethan, Tri-p-anisylchlormethan. In jedem Falle war die Anfangsstufe der Rk. dieselbe, wie beim Triphenylmethyl. Die Einführung eines Metalls (Zn, Ag oder Hg) in eine Lsg. dieser Chloride verursacht, wie beim Triphenylchlormethan selbst, die B. einer die Lsg. färbenden Substanz. Wie beim Triphenylmethyl selbst tritt auch in den neu untersuchten Fällen durch Einw. des atmosphärischem O Oxydation unter Entfärbung der Lsg. ein, jedoch ist in keinem der vier Fälle die Oxydation so verhältnismäſsig einfach, wie beim Triphenylmethyl. Es ist dem Vf. bisher nur in einem Falle (beim Tritolylchlormethan) gelungen, das Oxydationsprod. analysenrein zu isolieren.

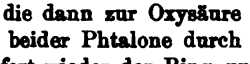
Der Farbcharakter der aus den neu untersuchten Verbb. durch Einw. von Metallen entstehenden Lsgg. ist je nach der Natur der angewandten Substanz verschieden; Ditolylphenyl- und Tritolylchlormethan geben z. B. orangefarbene Lsgg., Trinitrotriphenylchlormethan gibt eine grünlichblaue Lsg., die beim Erwärmen violettrot und schlieſslich fuchsinrot wird. Beim Abkühlen treten die Farbenerscheinungen in umgekehrter Richtung auf. Diese Tatsachen scheinen eine Bestätigung der vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2406; C. **1902**. II. 520) aufgestellten Ansicht zu sein, daſs das Triphenylmethyl in Lsg. selbst in Ionen $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$ u. $(C_6H_5)_3\overset{-}{C}$ vorhanden ist, da man bei einer Änderung in der Zus. des Radikals auch eine entsprechende Farbenänderung erwarten muſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3927—30. 21/11. [9/11.] 1903. Ann Arbor. Mich.) HÖNIGSBERGER.

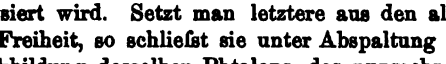
Robert Gaebelé, *Zur Kenntnis der Phtalone.* Auf Veranlassung von LADENBURG hat der Vf. *Phtalsäureanhydrid* mit *α-Methyl-α'-phenylpyridin* und *o-Methylchinaldin* kondensiert. — Aus dem Verhalten der Phtalone gegen Alkalien und Basen schlieſst er, daſs bei diesen Verbb. eine Art von Pseudomerie, bezw. Desmotropie vorliegt, auf Grund welcher die Typen I. und II. unter gewissen Be-

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot R$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:CH\cdot R)\\CO\end{matrix}>O$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot C_5H_4N$

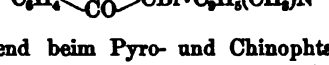
dingungen nebeneinander existieren können. Nach v. HUBER (Ber. Dtsch chem.

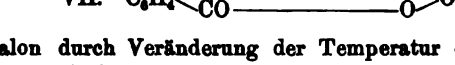
Ges. **36**. 1653; C. **1903**. II. 39; vgl. auch EIBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1860; C. **1903**. II. 205) tritt das *Pyrophtalon* ebenfalls in zwei Formen (III. u. IV.) auf. Nähme man hier eine unveränderliche Konstitution an, so müfste das asymm. Isomere (IV.), seiner Laktonnatur entsprechend, durch verd. Alkali leicht zu dem Salz $NaOOC \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : CH \cdot C_5H_4N$ aufgesprengt werden, das einen Kohlenstofffünfring enthaltende symm. Phtalon III. dagegen alkalibeständig sein. In Wirklichkeit sind, wie der Vf. ermittelte, beide Modifikationen in Alkali löslich; wahrscheinlich geht hierbei die symm. Form zunächst in die asymm. Verbindung über, die dann zur Oxysäure hydrolysiert wird. Setzt man letztere aus den alkal. Lagg. beider Phtalone durch SS. in Freiheit, so schliefst sie unter Abspaltung von W. sofort wieder den Ring unter Rückbildung desselben Phtalons, das nunmehr die asymm. Form haben sollte. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub + verd. NaOH liefern beide Phtalone die gleiche Dihydrostilbazol-o-carbonsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$. — Bei der Behandlung mit Brom geht das o-Methylchinophtalon in ein rotes Perbromid über, das sich ähnlich wie das Chinophtalonperbromid von EIBNER und MERKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1656; C. **1902**. I. 1369) verhält und Formel V. besitzen dürfte, denn ein asymm. Derivat würde wohl unter den

IV. 

V. 

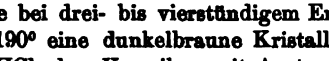
Rk.-Bedingungen auch an der Doppelbindung in der Seitenkette Brom addiert haben. Das aus dem Perbromid mittels A. erhältliche Monobrom-o-methylchinophtalon (VI.) isomerisiert sich langsam bei 110°, momentan bei 160—170° zu dem stabilen Isomeren VII. — Die weiter unten beschriebenen Aminderivate der Phtalone sind durch Alkali unveränderlich, repräsentieren demnach die asymm. Form. —

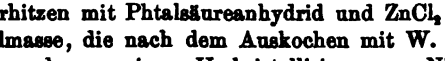
VI. 

VII. 

Während beim Pyro- und Chinophtalon durch Veränderung der Temperatur die beiden desmotropen Typen erhältlich sind, liefs sich das o-Methylchinophtalon nur in einer Modifikation isolieren. Letztere scheint die symm. Form zu sein, da verd. wss. Alkali ohne Einw. ist; sd. alkoh. Kali l. unter Rotfärbung, aus dem Filtrat fällt jedoch W. das ursprüngliche Phtalon wieder aus. Ganz ebenso verhält sich auch das *α*-Phenylpyrophtalon.

Bei der Darst. des *Pyrophtalons* erhält man durch Auskochen des Rohprod. mit HCl und W., sowie Behandeln des Rückstandes mit Aceton eine schon nahezu reine Substanz. Als 20 g der letzteren, bezw. die gleiche Menge *Isopyrophtalon* in verd. NaOH gel., die sd. Fl. langsam mit Zinkstaub versetzt und dann noch 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, schied sich ein gelblichgrünes, in W. und A. unl. Pulver ab, das als Zinksalz der *Dihydrostilbazol-o-carbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$, erkannt wurde. Durch Kochen mit verd. HCl ging es in das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}O_2N \cdot HCl$, über; gelber Kristallbrei aus verd. HCl; F. 158°. Bei der Einw. von Alkalicarbonat entstand aus diesem Salz nicht die freie S., sondern das um 1 Mol. H_2O ärmere *β-Pyridyl-γ-hydrindon* (VIII.); 2—3 cm lange, orangerote Nadeln aus A. + Aceton; F. 207,5—208°. — o-Methylchinaldin, nach DOEBNER und v. MILLER aus o-Toluidin, Paraldehyd und HCl dargestellt, lieferte bei drei- bis vierstündigem Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 180—190° eine dunkelbraune Kristallmasse, die nach dem Auskochen mit W. und verd. HCl, dem Verreiben mit Aceton und successivem Umkristallisieren aus Nitrobenzol, Eg. und Chlf. reines *o-Methylchinophtalon* (IX.) in gelben Nädelchen vom

VIII. 

IX. 

F. 276,5—277° ergab. — Mit Brom in Chlf. bildete diese Verb. das *Perbromid* V. als rote kristallin. M., die sich beim Erhitzen gelb färbte und infolge Rückbildung von Methylchinophtalon bei 276° schm. Durch Behandeln mit k. A. ging das Perbromid in das schon in der Einleitung beschriebene *Brom-o-methylchinophtalon* (VI.) und schliefslich in das bromfreie Phtalon (IX.) über. — Bei der Einw. von Aminen auf letzteres entstehen *N-Alkyl-o-methylchinophtaline* (X.). *N-Methylderivat*, $C_{20}H_{16}ON_2$, aus IX. durch sechs- bis siebenstündiges Erhitzen mit alkoh. Methylamin auf 200° gewonnen; rote Nädelchen aus wenig Chlf. + Methylalkohol; F. 205°. — *N-Äthylderivat*, $C_{21}H_{18}ON_2$. Orangerote Nädelchen; F. 198°. — *N-n-Butylderivat*, $C_{23}H_{22}ON_2$, aus dem Phtalon und *n*-Butylamin bei 180°; rote Nädelchen aus Chlf. + Methylalkohol; F. 178°. — *N-Benzylderivat*, $C_{28}H_{20}ON_2$. Ziegelrote Nädelchen; F. 208°. Als das nach SCHOLTZ durch trockene Dest. von Cinnamylenacetonoxim hergestellte α-Methyl-α'-phenylpyridin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ 4—5 Stunden auf 200° erhitzt u. das Prod. wie das Phtalon IX. gereinigt wurde, resultierte das *α'-Phenylpyrophtalon* (XI.); goldgelbe Nadeln aus Eg. oder Chlf.; F. 263°. — Die Bromierung in Chlf. führt zum *Perbromid* (XII.); gelbe, bei 237° schm. Blättchen;

X. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\C(:N\cdot R)\end{matrix}\rangle CH\cdot C_{10}H_6N$ XI. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle CH\cdot C_5H_3N\cdot C_6H_5$

die langsam an der Luft, rasch bei 110° unter Bromabgabe in das Phtalon XI. zurückgehen und bei der Behandlung mit k. A. das gelblichweifse *Brom-α'-phenylpyrophtalon* (XIII.) vom F. 131°, bezw. bei längerer Einw. das bromfreie Phtalon liefern. — Durch drei- bis vierstündiges Erwärmen mit Zinkstaub und Eg. geht das α'-Phenylpyrophtalon in das *β-α'-Phenylpyridyl-α-oxyhydrinden* (XIV.) über;

XII. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle CBr\cdot C_5H_3(C_6H_5)N\cdot HBr\langle\begin{matrix}Br\\\|\\Br\end{matrix}$ XIII. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle CBr\cdot C_{11}H_8N$

rote Nädelchen aus A.; F. 135°. — Chlorhydrat. Rote Nädelchen aus verd. HCl; F. 176—178°; wird von W. zerlegt. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Braune Blättchen aus HCl-haltigem A.; F. 98°. — Benzoylverb., $C_5H_3(C_{11}H_7N)(O\cdot COC_6H_5)$. Blättchen aus A. + W.; F. 155°. — Durch sieben- bis achtstündiges Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 200° läfst sich XI. in *α'-Phenylpyrophtalin* (XV.) umwandeln; rote Blättchen

XIV. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}\rangle CH\cdot C_{11}H_8N$ XV. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\C(:NH)\end{matrix}\rangle CH\cdot C_{11}H_8N$

aus A.; F. oberhalb 307°; wl. in A.; ll. in Chlf. — *N-Äthylderivat*, $C_{22}H_{18}ON_2$, durch sechs- bis siebenstündiges Erhitzen von XI. mit alkoh. Äthylamin auf 180° dargestellt; dunkelrote Nädelchen aus wenig Chlf. + h. Methylalkohol; F. 194°. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{18}ON_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotes Kristallpulver; F. 225°; wl.; leicht zers. — *N-n-Butylderivat*, $C_{24}H_{22}ON_2$, bildet sich aus dem Phtalon u. *n-Butylamin* durch fünfstündiges Erhitzen auf 180°; rote Nadeln aus Chlf. + Methylalkohol; F. 168°; das Pt-Salz, $(C_{24}H_{22}ON_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. bei 194°. — *N-Benzylderivat*, $C_{27}H_{20}ON_2$, aus dem Phtalon und Benzylamin bei 200°; rote Nadeln; F. 211°. — *N-1,3,5-Trimethylphenylderivat*, $C_{29}H_{24}ON_2$, aus XI. und Mesidin bei 250°; derbe, granatrote Kristalle; F. 230°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3913—23. 21/11. [10/11.] 1903. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

B. D. Steele, *Ein dynamisches Studium der Friedel-Craftsschen Reaktion.* Zwecks Ermittlung des Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. wurde die Synthese des *Phenyltolylketons* aus Toluol und Benzoylchlorid u. die des *Phenyltolylmethans* aus Toluol u. Benzylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ einem dynamischen Studium unterworfen. Der Reaktionsverlauf wurde in der Weise verfolgt,

daſs man einen raschen H-Strom durch das Reaktionsgemisch streichen lieſs u. den hierbei übergehenden HCl durch Titration bestimmte. — Folgende Schlüsse lieſsen sich ableiten: 1. Für die Synthese eines Ketons aus einem KW-stoff u. einem Säurechlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ scheint die Erklärung von PERRIER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 815; C. **1900**. I. 950) u. BOESEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 19; **20**. 102; C. **1900**. I. 756; **1901**. I. 1263) zuzutreffen, vorausgesetzt, daſs das $AlCl_3$ nicht im Überschuſs vorhanden ist. — 2. Bei Ggw. eines Überschusses an kondensierenden Agenzien wird die Rk. bimolekular und wird am besten durch die Annahme erklärt, daſs die reagierenden Substanzen zwei intermediäre Verbb. sind, welche beide $AlCl_3$ enthalten. — 3. Bei Ggw. von $FeCl_3$ ist die Rk. gleichfalls bimolekular und wird am besten durch dieselbe Annahme erklärt. — 4. Die Synthese des Phenyltolylmethans aus Toluol u. Benzylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ ist eine unimolekulare Rk., die auf der Wechselwirkung zwischen Toluol und einer Verb. des organischen Chlorids mit dem Metallchlorid beruht. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 209—10. 14/11. 1903.) HENLE.

R. Meldola, J. V. Eyre u. **J. H. Lane**, *Isomere Aminoamidine der Naphtalinreihe. (Vierte Mitteilung über Anhydrobasen.)* (Proceedings Chem. Soc. **19**. 205—6. 14/11. 1903. — C. **1903**. II. 1443.) HENLE.

Harold Hibbert und **John J. Sudborough**, *Additionsverbindungen des s-Trinitrobenzols mit alkylierten Arylaminen.* Ebenso wie α- und β-Naphtylamin selbst (SUDBOROUGH, J. Chem. Soc. London **79**. 522; C. **1901**. I. 835. 1009) verbinden sich auch *mono-* u. *dialkylierte Naphtylamine* mit *s-Trinitrobenzol* unter B. wohldefinierter, den früher beschriebenen Prodd. völlig gleichender Additionsverbb.; dieselben sind durch Vermischen äquivalenter Mengen der Komponenten in Bzllsg. zu erhalten und bilden beständige, rote oder schwarz-purpurfarbige, kristallinische Substanzen, die aus allen gebräuchlichen Lösungsmitteln einschlieſslich Eg. umkristallisiert werden können, durch Kochen mit verd. Mineralsäuren aber leicht in ihre Komponenten zers. werden. — Die folgenden Additionsprodd. des s-Trinitrobenzols wurden dargestellt: mit *Äthyl-α-naphtylamin* die Verb. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5 + C_6H_3(NO_2)_3$, ziegelrote Nadeln aus Eg., F. 153,5—154°, ll. in Bzl., Eg., h. A., mit *Diäthyl-α-naphtylamin* die Verb. $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$, scharlachrote Nadeln, F. 95—95,5°, zll. in Bzl., Eg., h. A., mit *Dimethyl-α-naphtylamin* die Verb. $C_{10}H_7N(CH_3)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$, orangerote Nadeln, F. 105—106°, ll. in Bzl., Eg., h. A.; mit *Äthyl-β-naphtylamin* die Verb. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5 + C_6H_3(NO_2)_3$, schwarze, rhombische Prismen, F. 106°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit *N-Äthylaceto-β-naphtalid* die Verb. $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)(COCH_3) + C_6H_3(NO_2)_3$ (dieselbe ist auch durch Acetylierung vorgenannter Additionsverb. mit Essigsäureanhydrid zu gewinnen), schwefelgelbe Prismen aus Aceton, F. 77—78°, nicht so beständig wie die übrigen Verbb., mit *Diäthyl-β-naphtylamin* die Verb. $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$, schwarze Prismen aus Eg., F. 116°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Durch Versetzen einer konz. Lsg. der Additionsverbindung des s-Trinitrobenzols mit Dimethyl-α- oder Diäthyl-β-naphtylamin in Bzl. bei 0° mit methylalkoh. KOH (1 Mol.) wurde die LOBRY DE BRUYNsche Verb. $C_6H_3(NO_2)_3 + CH_3OK + {}^1/_2H_2O$ erhalten.

Unterwirft man die früher (l. c.) beschriebene Additionsverb. des s-Trinitrobenzols mit *α-Naphtylamin* der Einw. von Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN, so erhält man ein Benzoylderivat von der Zus. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_6H_3(NO_2)_3$, gelbe Nadeln aus CCl_4, F. 131—132°; dieselbe Verb. entsteht durch Addition von s-Trinitrobenzol an *Benso-α-naphtalid* in A. Auch mit Jodäthyl- und MgO reagiert die Additionsverb. s-Trinitrobenzol + α-Naphtylamin u. liefert das oben genannte Prod. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5 + C_6H_3(NO_2)_3$ vom F. 153,5—154°. — *Mono-* u. *dialkylierte*

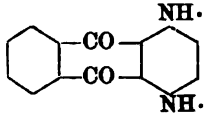
Aniline verbinden sich gleichfalls mit s-Trinitrobenzol, indes sind diese Prodd. sehr unbeständig und zerfallen beim Umkristallisieren aus einem der gebräuchlichen Lösungsmittel oder beim Aufbewahren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur leicht in ihre Komponenten. Durch Auflösen des s-Trinitrobenzols in einem Überschufs der entsprechenden Base wurden dargestellt: ein Additionsprod. mit *Methylanilin*, dunkelrote Nadeln, F. 81—82°, mit *Dimethylanilin*, purpurschwarze prismatische Nadeln, F. 108—109°, mit *Äthylanilin*, dunkelrote Nadeln, F. 55—56°, und mit *Diäthylanilin*, schwarze Prismen, F. 42—42,5°. — Molekulargewichtsbestst. einiger der beschriebenen Additionsverbb. in Benzollsg. ergaben, dafs die gelösten Verbb. fast völlig in ihre Komponenten dissociiert sind; unter diesen Umständen mufs man annehmen, dafs Acetylchlorid und Benzoylchlorid nicht auf das Additionsprod. als solches, sondern auf den basischen Bestandteil einwirken, so dafs Schlüsse auf die Konstitution der Additionsverbb. aus ihrem Verhalten gegen acylierende und alkylierende Agenzien nicht gezogen werden können. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 225. 14/11. [5/11.*] 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1334—42. 1/12. 1903. Aberystwyth. University College of Wales. Chemical Laboratories.) HENLE.

Hooper Albert Dickinson Jowett u. **Charles Etty Potter**, *Die Konstitution der Chrysophansäure und des Emodins.* Wie schon HESSE (LIEBIGs Ann. **309**. 32; C. **99**. II. 998) annahm, dürfte *Chrysophansäure* als 5,8-Dioxy-1-methylanthrachinon, $C_6H_2(OH)_2\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3(CH_3)$, aufzufassen sein, und *Emodin* ist vermutlich als 2,5,8- oder 3,5,8-Trioxy-1-methylanthrachinon, $C_6H_2(OH)_3\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)(CH_3)$, zu betrachten, indes verliefen Verss., diese Di- und Trioxymethylanthrachinone durch Kondensation von Oxysalicylsäure mit substituierten o- u. m-Tolylsäuren oder von 1-Methylphtalsäureanhydrid mit Hydrochinon synthetisch darzustellen, erfolglos. — Durch Schmelzen von Emodin mit Alkalien und durch Oxydation desselben mit $KMnO_4$ liefsen sich faßbare Prodd. nicht gewinnen. Bei Einw. von $NaOCH_3$ und CH_3J auf Emodin bildet sich *Emodinmethyläther*, $C_6H_2(OH)_2\langle(CO)_2\rangle C_6H_2(CH_3)\cdot(OCH_3)$, gelbe Nadeln aus A., F. 200°, unl. in Sodalsg., l. in k. wss. NaOH zu einer roten Lsg.; mit Essigsäureanhydrid liefert derselbe ein Diacetylderivat, $C_{20}H_{16}O_7$, Kristalle aus h. A., F. 157°. Von dem natürlich vorkommenden, durch PERKIN u. HUMMEL (J. Chem. Soc. London **65**. 932; C. **95**. I. 223) beschriebenen Prod. ist genannter Emodinmethyläther verschieden.

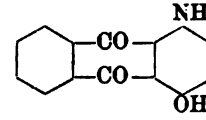
Bei der Kondensation zweier Moleküle *m-Oxy-p-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)^4(OH)^3\cdot(CO_2H)^1$, durch 7—10-stündiges Erhitzen dieser S. mit 10 Teilen konz. H_2SO_4 auf 110—140° entstehen 3,5-, 1,5- und 3,7-Dioxy-2,6-dimethylanthrachinon, $C_6H_2(OH)\cdot(CH_3)\langle(CO)_2\rangle C_6H_2(OH)(CH_3)$. — *3,5-Dioxy-2,6-dimethylanthrachinon*, welches das Hauptreaktionsprod. bildet, kristallisiert aus Essigester in goldgelben Blättchen, die unterhalb 300° nicht schm., und ist wl. in wss. Sodalsg., l. in wss. Alkalien mit dunkelroter Farbe. Es liefert ein Diacetylderivat, $C_{20}H_{16}O_6$, gelbe Nadeln vom F. 215°, und einen Monomethyläther, $C_{17}H_{14}O_4$, goldgelbe Nadeln aus h. Essigester vom F. 214—215°; letzterer liefert wieder ein aus abs. A. in hellgelben Nadeln vom F. 195—196° kristallisierendes Acetylderivat von der Zus. $C_{19}H_{16}O_6$. — *1,5-Dioxy-2,6-dimethylanthrachinon* kristallisiert aus Chlf. und PAe. in scharlachroten Nadeln vom F. 224—225°, ist unl. in verd. NH_3, l. in konz. H_2SO_4 u. bleibt beim Erhitzen mit CH_3J u. CH_3ONa unverändert. — *3,7-Dioxy-2,6-dimethylanthrachinon* kristallisiert aus abs. A. in orangegelben Nadeln vom F. 232° und ist ll. in verd. NH_3 unter B. einer roten Lsg. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 220. 14/11. [5/11.*] 1903; J. Chem. Soc. London **83**. 1327—34. 1/12. 1903. London, E. C. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) HENLE.

P. Friedländer und **G. Schick**, *Über einige neue Anthracenfarbstoffe.* Nach dem DRP. 86150 bildet sich beim Erhitzen von Chinizarin mit überschüssigem p-Toluidin u. Borsäure auf 130—140° Chiniazingrün, dessen Sulfosäure als Alizarincyaningrün in der Wollfärberei Verwendung findet. In einer Reihe spätere Patente wurde gezeigt, daſs die B. des Chinizaringrüns glatter erfolgt, wenn man vom Chinizarinhydrür ausgeht, dieses durch Kochen mit p-Toluidin und Eg. in Leukochinizaringrün verwandelt und letzteres sich an der Luft zu Chinizaringrün oxydieren läſst. Weshalb die OH-Gruppen im Chinizarinhydrür leichter durch Arylaminreste ersetzbar sind als diejenigen im Chinizarin, ist nicht aufgeklärt; doch zeigt sich eine analoge Erscheinung bei der Spaltung der Arylaminverbb.: die Zerlegung des Chinizaringrüns durch SS. in p-Toluidin und Chinizarin erfolgt nur schwierig, sie gelingt dagegen sehr leicht beim Leukochinizaringrün. Die Vff. haben die Spaltung des *Alizarincyaningrüns* in seine Komponenten folgendermaſsen bewerkstelligt: Man löst den Farbstoff in der zehnfachen Menge A., filtriert vom NaCl, versetzt mit HCl und fügt starke $SnCl_2$-Lsg. hinzu, bis die Farbe nach Braungelb umschlägt. Beim Verjagen des A. kristallisiert jetzt *Chinizarinhydrür*, F. 153—154°; in der sauren Mutterlauge finden sich p-Toluidin u. p-Toluidinsulfosäure in ungefähr gleicher Menge. Das Alizarincyaningrün ist danach als Ditolyldiamidoanthrachinonsulfosäure (Formel I.) charakterisiert.

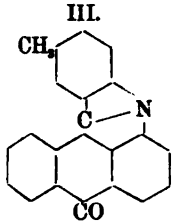
I.



II.



III.



Das *Alizarinirisol* wurde in ähnlicher Weise der reduzierenden Spaltung unterworfen und als Tolylamidooxyanthrachinonsulfosäure (Formel II.) charakterisiert. Mit Säuren verläuft die Spaltung des Alizarinirisols schwieriger, bezw. in anderer Weise. Wird das Irisol einige Zeit mit Schwefelsäure von 60% erhitzt, so tritt Farbenumschlag nach Braungelb ein; das entstandene Produkt ist jedoch N-haltig; es kristallisiert aus Eg. in braunschwarzen, fluoreszierenden Blättern, zeigt saure u. basische Eigenschaften und ist wahrscheinlich ein Akridinderivat von der Formel III. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 429—30. 15/11. 1903. Wien. Gewerbemuseum.) PRAGER.

A. Binz und **A. Walter**, *Zur Kenntnis der Zink-Kalkküpe.* Die Auffindung einer Doppelverb. von Indigokarmin mit Natriumhydroxyd, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3 \cdot Na)_2 + 2NaOH$, hat die Vff. dazu geführt, bei der Verküpung des *Indigo* Anlagerung des Alkali anzunehmen, die der Reduktion vorausgehen soll, im Sinne des Schemas:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + Ca(OH)_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot Ca(OH)_2$$
$$C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot Ca(OH)_2 + Zn = Zn(OH)_2 + C_{16}H_{10}N_2O_2Ca.$$

(Vgl. Die Chem. Ind. **26**. 248.) Gegen diese Auffassung wurde von BUCHERER, Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 281, der Einwand erhoben, daſs der Körper $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2 \cdot 2NaOH$ hydrolysierbar, also nur bei Ggw. eines gewissen Alkaliüberschusses gegen W. beständig ist, und daſs man bei der Zinkstaubküpe Kalk als Alkali benutzt; infolge der Schwerlöslichkeit dieses Mittels ist aber ein höherer Grad der Alkalität als etwa $^1/_{20}$- bis $^1/_{30}$-normal nicht zu erreichen. Die Vff. machen nun demgegenüber darauf aufmerksam, daſs z. B. Rohrzucker die Verb. $C_{12}H_{22}O_{11} + 3Ca(OH)_2$ bildet, die durch reines W. zerlegt wird, dagegen bei Ggw. eines Kalküberschusses sich mit W. auswaschen läſst, ohne zu zerfallen. Auch in der Indigo-

küpe ist Kalk im Überschufs; wenn also Indigo überhaupt Alkali addieren kann, so ist die Aufnahme von $Ca(OH)_2$ nicht unwahrscheinlich.

Diese Auffassung wird durch den Umstand bestätigt, dafs beim Mischen gleicher Teile einer k. 0,4%igen Indigokarminlsg. und von filtriertem Kalkw. sich nicht etwa blaues indigodisulfosaures Calcium bildet, sondern dafs die Lsg. die grüne Farbe annimmt, die für die Addition von Alkali an Indigokarmin charakteristisch ist. Vollkommene Ausfällung des Farbstoffes mit intensiv grüner Farbe findet statt, wenn man an Stelle des Kalkw. Barytw. anwendet.

Gegen die Annahme der intermediären B. einer Indigo-Kalkverb. spricht nach BUCHERER ferner der Umstand, dafs die Reduktion des Indigo mit einer Geschwindigkeit von statten geht — in ca. 4 Stunden bei 40—50° —, die mit einer spurenweisen B. des Additionsprod. aus einem unl. Körper nicht leicht in Einklang zu bringen ist. Die Vff. haben nun eine mikroskopische Unters. des künstlich hergestellten Indigo veranlafst, und dabei ergab sich, dafs das Prod. aus Lamellen von 0,005 mm Durchmesser und 0,0001 mm Dicke bestand; die gröfsten beobachteten Partikel hatten eine Gröfse von 0,03 mm. Bei dieser Kleinheit der Teilchen bietet also der Farbstoff den verküpenden Reagenzien eine verhältnismäfsig sehr grofse Oberfläche dar. Es ist demnach begreiflich, dafs die fortwährende Entfernung des Indigokalkes durch Reduktion, seine Erneuerung und immer wiederkehrende Entfernung in einigen Stunden zur vollkommenen Verküpung führen mufs.

Zugunsten der Auffassung der Vff. spricht endlich eine Beobachtung von FRIEDLÄNDER, wonach Indigodicarbonsäure ein Tetranatriumsalz bildet. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 435—37. 15/11. 1903. Bonn. Univ.-Lab.) PRAGER.

H. Rupe und **A. Porai-Koschitz**, *Über chromophore Gruppierungen. 1. Zur Kenntnis der Methinammoniumfarbstoffe.* Wird *α-Methylbenzimidazol* (I.) mit *Nitrobensaldehyden* kondensiert, so bilden sich die Nitrobenzyliden-*α*-methylbenzimidazole. Die aus letzteren durch Reduktion hervorgehenden Aminobenzyliden-*α*-methylbenzimidazole (II.) haben die Eigenschaft, durch Diazotierung und Kuppelung mit Naphtolsulfosäuren etc. Farbstoffe zu liefern, welche Baumwolle direkt färben. Die von der p-Aminoverb. sich ableitenden Farbstoffe färben am kräftigsten, die Verbb. der o-Reihe färben am schwächsten. Bemerkenswert ist, dafs o- und p-Aminobenzyliden-*α*-methylbenzimidazol im Form ihrer Salze mit Mineralsäuren an sich schon Farbstoffcharakter besitzen; sie färben Wolle, Seide u. tannierte Baumwolle in gelben Tönen an; die m-Verb. besitzt dagegen keinen Farbstoffcharakter. Jedenfalls leiten sich die (färbenden) Salze der o- u. p-Verb. von einer chinoiden Form ab; das Chlorhydrat der p-Verb. wäre z. B. alsdann nach Formel III. konstituiert

I. $C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ II. $C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

III. $C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH=\langle\rangle=NH_2Cl$

zu denken. Da die Gruppen : CH u. : NH_2Cl bei dieser Formulierung eine wesentliche Rolle spielen, so bezeichnen die Vff. die ganze Klasse von Verbb. als *Methinammoniumfarbstoffe.*

Diacetyl-o-phenylendiamin, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Darst. Man reduziert o-Nitranilin mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lsg., filtriert von Zinkschlamm, versetzt das Filtrat mit Bisulfitlsg und dest. den A. ab. Die abgesaugte und auf Ton getrocknete Bisulfitverb. wird mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid übergossen, wobei die Fl. ins Sieden gerät; man kühlt rasch ab, fällt das Diacetyl-o-phenylendiamin durch W. u. reinigt es durch Waschen mit W. und A. Beim Destillieren geht es quantitativ in *α*-Methylbenzimidazol über. — *o-Nitrobenzyliden-α-methylbens-*

imidazol, $C_{15}H_{11}O_2N_3$. Darst. Man braucht nicht vom α-Methylbenzimidazol auszugehen, sondern kann direkt das Diacetyl-o-phenylendiamin benutzen. Man erhitzt letzteres mit der äquivalenten Menge o-Nitrobenzaldehyd $^3/_4$ Stdn. im Ölbade auf 185—195°; die noch heiße, flüssige Schmelze wird in verd. HCl gegossen und einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Prod. mehrmals mit wenig Eg. ausgekocht und dann aus verd. Essigsäure und aus A. umkristallisiert. Das Chlorhydrat wird in alkoh. Lsg. durch NH_3 in die freie Base übergeführt. Diese kristallisiert aus A. in hellgelbgrünen Blättchen mit Bronzeglanz. F. 215°. Unl. in Bzl., ll. in A., Eg. — *o-Aminobenzyliden-α-methylbenzimidazol*, $C_{15}H_{13}N_3$. Darst. Man löst 30 g der Nitroverb. in 50 ccm A. und kocht mit überschüssigem $SnCl_2$ und HCl 6—8 Stdn. am Rückflußkühler. Dann dest. man den A. teilweise ab, versetzt mit konz. H_2SO_4 u. behandelt das ausfallende Sulfat in wss. Lsg. mit H_2S; dann fällt man die Base mit NH_3 aus. Sie kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 213°, ll. in A., Essigsäure, wl. in W. Die Base löst sich in verd. HCl tief orangegelb; diese Lsg. färbt Wolle und Seide orangegelb, tannierte Baumwolle gelb. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Alkalien u. kommt mit SS. wieder zum Vorschein. Die Lsg. der Base in konz. HCl ist nur schwach gelb gefärbt. — *Monoacetyl-o-aminobenzyliden-α-methylbenzimidazol*, $C_{17}H_{15}ON_3$, entsteht beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Eg. Nadeln. F. oberhalb 285°, ll. in A. — *m-Nitrobenzyliden-α-methylbenzimidazol*, $C_{15}H_{11}O_2N_3$. B. analog der o-Verb. Weiße Nadeln, zers. sich gegen 220°. Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$. Weiße Nadeln. Wird beim Kochen mit W. oder verd. A. hydrolysiert. — *m-Aminobenzyliden-α-methylbenzimidazol*, $C_{15}H_{13}N_3 + {}^1/_2H_2O$. Weiße Nadeln, schmilzt bei 116°, wird wieder fest und schmilzt dann bei 153°. Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Weiße Nadeln. Platinsalz, $C_{15}H_{13}N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Fast weiße Nadeln. — *Acetyl-m-aminobenzyliden-α-methyltolylimidazol*, $C_{18}H_{17}ON_3$, wurde aus einer vom Toluylendiamin sich ableitenden Imidazolbase bereitet. Weiße Nadeln. — *p-Nitrobenzyliden-α-methylbenzimidazol*, $C_{15}H_{11}O_2N_3$. F. 269—270° (Zers.). Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$. Weiße Nadeln. — *p-Aminobenzyliden-α-methylbenzimidazol*, $C_{15}H_{13}N_3 \cdot H_2O$. F. 225°. Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$. Orangerote Nadeln. Färbt Wolle u. Seide gelb. Sulfat, $C_{15}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4$. — *Acetylderivat*, $C_{17}H_{15}ON_3$. Weiße Nadeln. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 449—53. 1/12. 1903. Basel. Univ.-Lab.) PRAGER.

R. Fosse, *Kuppelung der Dinaphtopyrylsalze mit den Phenolen.* Durch Einw. des Dinaphtopyrylchlorids, -bromids oder -sulfats auf die Na-Verbb. der Phenole entstehen gemäß der Gleichung:

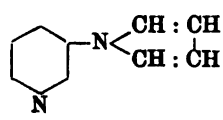
$$CH\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\rangle O \cdot X + C_nH_{p-1}ONa = NaX + O\langle(C_{10}H_6)_2\rangle CH \cdot C_nH_{p-2}OH.$$

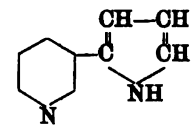
Die Bindung des Phenolmoleküls erfolgt an dem zur OH-Gruppe in p-Stellung, bezw. wenn diese schon besetzt ist, an dem in o-Stellung befindlichen C-Atom. Wahrscheinlich entstehen zunächst unbeständige, den Azokörpern analog konstituierte Verbb. (I.), die sich sogleich in die beständigen Verbb. $O\langle(C_{10}H_6)_2\rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ umlagern. Diese Verbb. sind trotz ihrer freien OH-Gruppe in wss. (nicht aber in alkoh.) Ätzalkalien unl. Vf. ist der Ansicht, daß der basische Pyransauerstoff die saure OH-Gruppe neutralisiert und ihr auf diese Weise ihre Löslichkeit in wss. Ätzalkalien nimmt. Diese Auffassung würde in einer der beiden Formeln (II. oder III.) ihren Ausdruck finden. — *Phenyloldinaphtopyran*, $C_{27}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot$

I. $C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH\\ \rangle C_{10}H_6\\O \cdot C_6H_4 \cdot OH\end{matrix}$ II. $CH\langle(C_{10}H_6)_2\rangle OH$ (mit C_6H_4 und O) III. $CH\langle(C_{10}H_6)_2\rangle O$ (mit C_6H_4 und $O \cdot H$)

$CH<(C_{10}H_6)_2>O$, aus Dinaphtopyrylchlorid und Phenolnatrium oder p-Oxybenzaldehyd und β-Naphtol in essigsaurer Lsg. in Ggw. von HCl, kristallisiert mit 1 Mol. A., F. nach dem Trocknen 207°. — *Guajakoldinaphtopyran*, $C_{28}H_{20}O_2 = (OH)(OCH_3)C_6H_3 \cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, aus Dinaphtopyrylbromid und Guajakolnatrium oder aus Vanillin und β-Naphtol nach ROGOW, F. 210°. — *Naphtyloldinaphtopyran*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, aus Dinaphtopyrylchlorid und β-Naphtol oder aus Oxynaphtaldehyd und β-Naphtol, F. 273°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 858 bis 860. [23/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

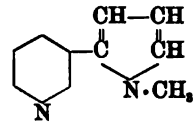
Amé Pictet, *Synthese des Nikotins.* Vf. ging von der Nikotinsäure aus, esterifizierte dieselbe, verwandelte sie in ihr Amid und dieses durch Natriumhypobromit in β-Aminopyridin. Das schleimsaure Salz des letzteren lieferte bei der trocknen Dest. *N-Pyridylpyrrol* (I.), blafsgelbe Fl., Kp. 251°, das beim Hindurchleiten seiner Dämpfe durch ein auf Dunkelrotglut erhitztes Glasrohr sich in *α-Pyridylpyrrol* (II.), F. 72°, umlagerte. Dieses α-Pyridylpyrrol bildet ein K-Salz durch Ersatz des H-Atoms der NH-Gruppe; dieses reagierte mit sd. Jodmethyl unter B. des Jodmethylats (III.) vom F. 207°, das bei der Dest. mit Kalk in die Base $C_{10}H_{10}N_2$ (IV.),

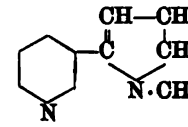
I. 

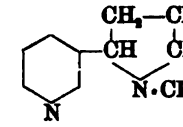
II. 

III.

Kp. 276°, überging; letztere ist mit *Isodipyridin* von CAHOURS und ÉTARD und mit *Nikotyrin* von Blau identisch. Zwecks Umwandlung des Isodipyridins in das um 4 H-Atome reichere Nikotin wurde ersteres zunächst durch J in alkal. Lsg. in ein Monojodderivat vom F. 110° verwandelt und dieses dann mit Sn und HCl behandelt, wobei partielle Reduktion zu *Dihydronikotyrin*, $C_{10}H_{12}N_2$ (V.), eintrat, Kp. 248°, isomer mit dem Nikoteïn von PICTET und ROTSCHIN. Dieses Dihydronikotyrin ging bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lsg. in ein Tetrabromderivat, $C_5H_4N \cdot C_5H_7BrNHBr \cdot Br_2$, über, welches bei der Reduktion mittels Sn und HCl *i-Nikotin* (VI.) lieferte. Die Spaltung dieses i-Nikotins gelang mit Hilfe der d-Wein-

IV. 

V. 

VI. 

säure. Das Tartrat des synthetischen *l-Nikotins*, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$, zeigte den F. 88° u. das $[\alpha]_D = +25{,}1°$, das des natürlichen l-Nikotins die Werte 88—89° und +24,68°. Durch Spaltung des d-Tartrats mit Natronlauge erhielt Vf. ein mit dem natürlichen Nikotin völlig identisches Prod. Die Mutterlauge des Tartrats des l-Nikotins lieferte ein sirupöses Salz, aus dem Vf. das d-Nikotin zu isolieren hofft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 860—62. [23/11.* 1903.]) DÜSTERBEHN.

M. Christine Tebb, *Die Fällung der Proteïde durch Alkohol und gewisse andere Reagenzien.* Das Serumglobulin setzt sich mindestens aus zwei Proteïden zusammen, einem in W. unl. (*Euglobulin*) und einem in W. l. Globulin (*Pseudoglobulin*); das Gleiche gilt für das Eierglobulin. Die wahren Globuline (Euglobuline) des Serums und des Eiereiweifses erfordern zur Fällung geringere Mengen von A., als die Albumine. Obwohl die Pseudoglobuline sich besser aus ihren Lsgg. aussalzen lassen, als die Albumine, und weniger gut als die Euglobuline, verhält sich ihre Fällbarkeit durch A. dieser Eigenschaft nicht ganz proportional; im allgemeinen

gleichen die Pseudoglobuline hinsichtlich ihrer Fällbarkeit durch A. den Albuminen, mit Ausnahme des Pseudoglobulins im Eiereiweifs. Das Albumin ist leichter fällbar, als jenes. — *Laktalbumin* wird durch A. schwer niedergeschlagen, *Kaseïnogen*, das sich sonst wie die wahren Globuline verhält, erfordert mehr A. zur Ausfällung. — Die beiden Hauptproteïde des Muskels, das *Paramyosinogen* u. das *Myosinogen*, verhalten sich bei der Fällung nicht gleich. Das erstere scheint ein Euglobulin zu sein u. ist leichter ausfällbar, als das letztere, welches als Pseudoglobulin zu gelten hat. — Aus dem Verhalten der Globuline, besonders beim Vergleich mit den kolloiden und kristallisierten Kohlehydraten kann man schliefsen, dafs das Mol.-Gew. der wahren Globuline ein gröfseres sein mufs, als dasjenige der Pseudoglobuline und Albumine.

Verlängerte Einw. von A. macht die Proteïde unl., und zwar die Euglobuline schneller als die Pseudoglobuline und das Kaseïnogen, am langsamsten werden die Albumine unl. Ä. fällte weder Eiereiweifs, noch Serumalbumin, noch Laktalbumin; dagegen erwiesen sich als fällbar das Pseudoglobulin der Eier als auch die beiden Serumglobuline. Die Unterschiede in der Fällbarkeit sind nur geringe. Serumpseudoglobulin ist leichter ausfällbar durch Äther in einer neutralen Lsg., Serumeuglobulin aus schwach saurer Lsg. Die Ansichten, dafs Serumalbumin weniger durch HCl fällbar ist, als Eieralbumin, dafs der Nd. sich leichter im Überschufs der S. l., u. dafs das Koagulum beim Kochen von Eieralbumin sich schwer in HNO_3 l., wogegen das durch Kochen von Serumalbumin entstandene Koagulum in HNO_3 sich besser l., beruhen auf Verss., die mit nicht gereinigten Proteïden angestellt waren. Vf. fand sie aber auch bestätigt für die kristallisierten Albumine. (Journ. of Physiol. **30**. 25—38. Physiol. Lab. Kings Coll. London.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

J. Marek, *Über den Milchsaft von Asclepias syriaca L.* Erste Mitteilung. Der schwach sauer reagierende Milchsaft mit schwachem Geruch u. etwas scharfem Geschmack, D^{15}_{15}. 1,028—1,0352, trocknet in dünner Schicht schnell ein; sein wss. Teil zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur in einer Art Gärung unter Gasentw. und unter Abscheidung (etwa nach 4 Tagen) eines weifsen, käsigen Nd. Der Milchsaft fängt schon bei 38°, schneller jedoch bei 90° an zu koagulieren unter B. einer gelben Fl., eines zähen Klumpens oder eines weifsen, käsigen Nd. Ein solcher entsteht auch auf Zusatz von W. (der 3—10-fachen Menge), von A., Formalin, SS. oder $HgCl_2$ zum Milchsaft. Der gesamte Trockenrückstand desselben ergab sich zu etwa 17%; übereinstimmende Resultate lassen sich nur unter bestimmten Bedingungen erzielen. Beim Erhitzen über der Bunsenflamme liefert der Trockenrückstand eine Asche (etwa 1,2% auf den Milchsaft berechnet), in der K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, H_2SO_4, H_3PO_4, SiO_2 und CO_2 nachgewiesen, bezw. bestimmt wurden. Im Milchsaft selbst sind etwa 0,25% Gesamt-N u. 0,8% Zucker anzunehmen. Die aus dem in W. unl. Teile des Milchsaftes mittels Ä. extrahierte Substanz (etwa 10%) ist anscheinend aus mehreren Körpern zusammengesetzt, wohl ein Gemenge von *Estern* (*Buttersäureestern*), denen eine andere Substanz (KW-stoff?) beigemischt ist. Bezüglich der einzelnen Verss. zur Aufklärung der Bestandteile, Dest. im CO_2-Strome etc., die vorläufig nur das Vorhandensein von noch nicht in reinem Zustande isolierten *KW-stoffen* ergaben, mufs auf das Original verwiesen werden. Zu etwa 1,5% befindet sich im Milchsaft ein anscheinend mit Kautschuk identischer *Körper*. (Schlufs folgt.) (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 385—416. 12/11. 1903.) ROTH-Breslau.

Philip Schidrowitz, *Einige Versuche über die proteolytischen Enzyme des Malzes.*

Vf. ist bei seinen Verss. zu gleichen Ergebnissen gelangt wie WINDISCH u. SCHELLHORN, WEIS, BROWN u. MORRIS und noch andere Forscher, welche sich mit dem obigen Thema beschäftigt haben. Zum Nachweis der Ggw. proteolytischer Enzyme im Malz bediente sich Vf. der Gelatineverflüssigung: die Intensität der Verflüssigung gleicher Mengen derselben durch verschiedene Mengen von Malzauszügen bei gleicher Zeitdauer der Einw. liefert einen Maßstab für die Menge der aktiven proteolytischen Enzyme im Malze. Ungekeimte Gerste war ohne Einfluß; man muß deshalb die Ggw. eines Enzyms ausschließen; beim Keimen fand sich im Embryo relativ mehr von einem proteolytischen Enzym vor, als in den anderen Teilen. Ammoniumnitrat und Asparagin verzögerten (bei 1, 2 u. 3%) die Produktion der proteolytischen Enzyme oder schwächten sie, wirkten dagegen auf die Proteolyse nicht ein; das Gleiche gilt von leicht assimilierbaren N-Verbb. Gips wirkte schwach hemmend auf die Entw. der proteolytischen Enzyme ein. Vf. teilt schließlich die Resultate mit, die er bei Unterss. von 14 Malzsorten des Handels auf ihr proteolytisches Vermögen erhalten hat. Der Ansicht von WEIS, wonach im Malz zwei Enzyme vorhanden sind, tritt auch Vf. bei. (Journ. of the Federates Institutes of Brewing 9. 361—82. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

C. G. Hopkins, L. H. Smith, E. M. East, *Chemische Zusammensetzung verschiedener Teile des Maiskornes.* Nach 15—20 Min. langem Einweichen in h. W. gelingt es, mit Hilfe eines scharfen Messers die Maiskörner in folgende Teile zu zerlegen: 1. in die Spitzenkappe; 2. in die Hülle, d. h. die äußere dünne Schicht der Epidermis; 3. in die hornige Kleberschicht, welche das Aleuronlager

Mais Nr. 1 (mit geringem Eiweißgehalt).

	in % des Ganzen	Zusammensetzung der Teile			
		% Eiweiß	% Öl	% Asche	% Kohlehydrate
Spitzenkappe	1,20	7,36	1,16	0,91	90,57
Hülle	5,47	4,97	0,92	0,82	93,29
Hornige Schicht	7,75	19,21	4,00	0,92	75,87
Hornige Stärke	29,58	8,12	0,16	0,18	91,54
Bodenstärke	16,94	7,22	0,19	0,32	92,27
Spitzenstärke	10,03	6,10	0,29	0,29	93,31
Keim	9,59	19,91	36,54	10,48	33,07
Abfälle	18,53	9,90	1,06	0,61	88,43
Das ganze Korn	—	9,28	4,20	1,41	85,11

Mais Nr. 2. (mit mittlerem Eiweißgehalt).

	in % des Ganzen	Zusammensetzung der Teile			
		% Eiweiß	% Öl	% Asche	% Kohlehydrate
Spitzenkappe	1,46	8,83	2,30	1,11	87,76
Hülle	5,93	3,96	0,89	0,79	94,36
Hornige Schicht	5,12	22,50	6,99	1,72	69,09
Hornige Stärke	32,80	10,20	0,24	0,24	89,32
Bodenstärke	11,85	7,92	0,17	0,24	91,67
Spitzenstärke	5,91	7,68	0,39	0,31	91,62
Keim	11,53	19,80	34,84	9,90	35,46
Abfälle	25,40	11,10	1,23	0,57	87,10
Das ganze Korn	—	10,95	4,33	1,55	83,17

Mais Nr. 3 (mit hohem Eiweifsgehalt).

	in % des Ganzen	Zusammensetzung der Teile			
		% Eiweifs	% Öl	% Asche	% Kohlehydrate
Spitzenkappe	1,62	4,64	1,99	1,87	91,50
Hülle	6,09	3,84	0,76	1,10	94,30
Hornige Schicht	9,86	24,58	4,61	1,74	69,07
Hornige Stärke	33,79	10,99	0,22	0,21	88,58
Bodenstärke	10,45	8,61	0,52	0,37	90,50
Spitzenstärke	6,23	7,29	1,36	0,60	90,75
Keim	11,93	19,56	33,71	10,00	36,73
Abfälle	20,03	12,53	1,15	0,61	85,71
Das ganze Korn	—	12,85	5,36	1,67	80,12

enthält und als zweite dickere, unmittelbar unter der Hülle liegende Schicht das Maiskorn umgibt; 4. in die hornige Stärke; 5. in die weifse Stärke. Dieselbe wird durch die nach dem Innern des Kornes vordringende hornige Stärke in zwei am Boden und an der Spitze des Korns liegende Teile geschieden, welche kurz als Spitzenstärke und als Bodenstärke bezeichnet werden; 6. in den Keim; 7. in Abfälle. Dieselben enthalten, da Spitzenkappe, Hülle und Keim sich leicht und vollständig abtrennen lassen, nur Bestandteile der hornigen Hülle, der hornigen und weifsen Stärke. Die chemische Zusammensetzung der Maiskörner mit verschiedenem Gehalt an Eiweifs ergibt sich aus obigen Tabellen. Die Zahlen beziehen sich sämtlich auf wasserfreie Substanz.

Trotz des wechselnden Gehalts der Gesamtkörner an Eiweifs schwankt der Eiweifsgehalt im Keime nur von 19,56—19,91%. Die hornige Aleuronschicht ist die eiweifsreichste, sie erreicht in dem Mais mit hohem Eiweifsgehalte den Wert 24,58%. Nächst dem Keime ist die hornige Schicht auch die ölreichste; dies deutet darauf hin, dafs ursprünglich die ganze Menge des Öls in dem Keime u. Aleuronlager deponiert ist, aus welchen sie in die übrigen Teile des Korns übertritt. Der Aschegehalt des Keims übertrifft den mittleren Wert der übrigen Bestandteile um das 10-fache. Die Zus. des Keims bleibt annähernd dieselbe und ist unabhängig von dem wechselnden Gehalt des Gesamtkorns an Eiweifs, Öl etc.; das Eiweifs des Keims schwankt von 19,56—19,91%; das Öl von 33,71—36,54%; die Asche von 9,90—10,48%; die Kohlehydrate von 33,07—36,73%. Da die Abfälle nur von der hornigen Schicht, der hornigen und weifsen Stärke herrühren, so kann auf Grund der Analysenzahlen der Abfälle berechnet werden, mit wieviel % jeder der drei genannten Bestandteile des Kornes an den Abfällen beteiligt sind. Es ergibt sich daraus die folgende physikalische Zus. der Maiskörner:

	Mais Nr. 1	Mais Nr. 2	Mais Nr. 3
Spitzenkappe	1,20	1,46	1,62
Hülle	5,47	5,63	6,09
Hornige Schicht	11,61	8,51	13,32
Hornige Stärke	37,15	47,08	44,89
Bodenstärke	21,26	17,01	13,88
Spitzenstärke	13,71	8,48	6,28
Keim	9,59	11,53	11,93
Summe	99,99	100,00	100,00

(Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1166—79. Nov. [8/9.] Illinois. Agricult. Experim. Station of the Univ.) KRÜGER.

Oscar Loew, *Bemerkung über die Vertretbarkeit von metallischen Elementen in Pilzen.* Gegenüber der von BOKORNY (C. **1903**. II. 300) geäußerten Ansicht, daß eine physiologische Vertretung eines metallischen Elementes durch ein anderes niemals stattfinden könne, erinnert Vf. daran, daß bei niederen Pilzen — allerdings in Abwesenheit guter organischer Nährstoffe — Kalium durch Rubidium ersetzbar ist. Ferner kann zwar Buchweizen bei Abwesenheit von Chloriden keinen Samen ausbilden, doch ist bei vielen anderen Pflanzen die Entbehrlichkeit der Chloride dargetan. Wenn auch bei Schimmelpilzen und Hefe ein Ersatz von Magnesium durch Calcium nicht stattfindet, so genügen doch schon auffallend geringe Mengen von Magnesia zur Erzeugung von Pilzvegetationen. Eine Menge von 0,0003% Magnesiumsulfat in einer aus essigsaurem Ammonium bestehenden Nährlsg. lieferte fast ebensoviel Mycel (aber nicht Sporen) als 0,1% Magnesiumsulfat. Bei einzelnen Bakterienarten sind Magnesiumsalze entbehrlich, können sogar hemmend wirken. Bei anderen Arten ist Magnesium durch Kalk vertretbar, ja manchmal Kalk nötig. (PFLÜGERs Arch. **100**. 335—36. 27/11. 1903.) KRÜGER.

L. Borchardt, *Über das zuckerbildende Ferment der Leber.* Das Zuckergemisch, welches sich in der Leber von Hunden kürzere oder längere Zeit nach ihrem Tode findet, besteht in einigen Fällen ausschließlich aus Traubenzucker, in anderen Fällen deutet der N-Gehalt der Osazone, welcher niedriger ist als der des Glykosazons, darauf hin, daß neben Traubenzucker noch *Maltose* u. *Isomaltose* vorhanden sind. Bei der Spaltung des Glykogens in einem unter Zusatz von Thymol hergestellten wss. Extrakt von Hundeleber entstehen *Acchroodextrine* u. Traubenzucker. Maltose und Isomaltose scheinen nur in geringer Menge vorhanden. Dieselben Prodd. entstehen auch aus Glykogen bei Digestion von mit Thymol versetztem Rinderserum. Auch nach vorhergehender Behandlung mit A. oder beim Erwärmen auf 55° zeigen die Fermente der Leber und des Serums keine Unterschiede; nur wird in beiden Fällen die Maltasewirkung geschwächt. In Bezug auf den Grad der Wirksamkeit zeigen sich dieselben Mengen von Leber kräftiger, als die vom Serum. (PFLÜGERs Arch. **100**. 259—97. 27/11. 1903. Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst. der Univ.) KRÜGER.

Oscar Loew, *Ist die Bezeichnung „Hämase" für Blutkatalase gerechtfertigt?* G. SENTER (C. **1903**. II. 453) hat für die H_2O_2-zersetzenden Enzyme den Namen *„Superoxydasen"* und für das zu dieser Gruppe gehörige und im Blute vorkommende Enzym den Namen *„Hämase"* gewählt. Vf. bestreitet G. SENTER das Recht dieser Namensgebung, da er selbst bekanntlich für die H_2O_2-zersetzenden Enzyme den zweckmäßigeren und zu ihrer Wirkungsart in Beziehung stehenden Namen *„Katalasen"* vorgeschlagen hat. Die *„Hämase"* ist demnach als *„Blutkatalase"* zu bezeichnen. (PFLÜGERs Arch. **100**. 332—34. 27/11. 1903.) KRÜGER.

H. D. Dakin, *Die Produkte der proteolytischen Wirkung eines in den Zellen der Nieren enthaltenen Enzyms.* HEDIN u. ROWLAND (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 341. 531; C. **1901**. II. 1231; **1902**. I. 493) haben in verschiedenen Organen (Milz, Nieren, Lymphdrüsen) von Tieren verschiedener Gattung in saurer Lsg. wirksame proteolytische Enzyme nachgewiesen. Vf. hat zum Teil mit Preßsaft von Rindernieren, zum Teil mit zerkleinerten Nieren in saurer Lsg. (0,2% Essigsäure u. unter antiseptischen Kautelen (Ggw. von Toluol) die Verss. wiederholt, um die bei der Einw. des Enzyms (Autolyse des Materials) entstandenen Prodd. zu isolieren. Von diesen wurden gefunden: NH_3, Alanin, α-Aminoisobaldriansäure, Leucin, α-Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin, Tyrosin, Lysin, Histidin, Cystin, Hypoxanthin, Indolderivate, welche in einigen Fällen die Skatolamidoessigsäurerkk. gaben, und ein

unl. Rückstand von p-Nukleïn. Es handelt sich also um die Prodd. eines intracellulären Enzyms, welche mit den bei gewöhnlicher extracellulärer tryptischer Verdauung von Proteïden entstehenden identisch sind; Arginin u. Asparaginsäure waren in nennenswerter Menge nicht gebildet worden. Die B. von NH_3, als Prod. der fermentativen Wirkung stammt nicht von beständigen Aminosäuren her, sondern von Substanzen amidartiger Natur, welche durch HCl zersetzbar sind. Das zu Beginn der Verdauung gebildete Tryptophan verwandelte sich bei verlängerter Verdauung in andere Substanzen, welche zwar immer noch die Glyoxylsäurerk. lieferten, aber mit Bromwasser nicht mehr reagierten. (Journ. of Physiol. **30**. 84—96. Abteil. f. pathol. Chem. Jenner Inst. f. prevent. Med. London.) PROSKAUER.

F. Umber, *Über Abänderung chemischer Eigenart durch partiellen Eiweifsabbau im Körper.* Zur Klärung der Fragen über die Eigenart des Eiweifsabbaues im lebenden Organismus, wurden junge Katzen unter möglichst abnormen, einseitigen Ernährungsverhältnissen gehalten; dann wurde die elementare Zus. des Eiweifsbestandes untersucht und mit derjenigen normal gehaltener Tiere verglichen. Es wurde die Gesamtmenge des in ihnen enthaltenen C und N bestimmt, dann geprüft, ob sich in der Zus. der „Bausteine" (Aminosäure) ihres Körpereiweifses Verschiedenheiten erkennen liefsen. Das Verhältnis von C : N, welches erhalten wurde, weist darauf hin, dafs der Eiweifsbestand des Organismus in Zeiten schwerster Not C-ärmer werden kann, als dem n. Eiweifs entspricht, dafs aber bald eine untere Grenze erreicht wird, unter die der C nicht mehr herabsinkt, u. die im Quotienten C : N = 3,25 ihren zahlenmäfsigen Ausdruck findet. Unter einem gleichbleibenden C : N-Quotienten verschiedener Tiere kann sich doch eine partielle Abartung ihres Eiweifses verbergen, die man also nur durch quantitative Analyse der Bruchstücke ermitteln könnte. Die gefundenen, variablen, quantitativen Beziehungen zwischen den Substanzen, wie Glykokoll, Alanin, Leucin etc., werden sicherlich dadurch möglich, dafs physiologische Übergänge aus der einen in die andere stattfinden.

Vf. schliefst aus den Verss., dafs durch künstlichen partiellen Eiweifsabbau im lebenden Organismus Eiweifskörper resultieren, welche zwar bezüglich ihres C : N-Quotienten auffallend konstant geblieben, aber in ihrer inneren Struktur der Norm gegenüber chemisch abgeartet sind. (Berl. klin. Wchschr. **40**. Nr. 39. II. Med. Univ.-Klin. Berlin. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

H. C. Sherman, *Einfluſs der Nahrung, Muskelbewegung und Schlaflosigkeit auf die Bildung von Harnsäure beim Menschen.* Eine Verkürzung des Schlafes, Herabsetzung der Schlafzeit von 7—7½ Stdn. täglich auf 2¼, resp. 4 u. selbst 0 Stdn. hat bei gleichbleibender Diät auf die Ausscheidung der Harnsäure keinen Einfluſs. Selbst grofse Änderungen in der Menge der aufgenommenen Nahrungsmittel, wie Milch und Brot, welche arm an Purinbasen sind, beeinflussen die Harnsäureausscheidung nur in geringem Grade; so wurden bei einer täglichen Nahrung, bestehend aus 150 g Brot und 1500 g Milch, 0,35—0,38 g Harnsäure entleert; diese Menge stieg auf 0,41—0,44 g an bei einer Vermehrung der Kost auf 300 g Brot und 3000 g Milch. Bei Berufsdauerradfahrern, welche langandauernde und sehr anstrengende Arbeit verrichteten, war eine erhebliche Steigerung der Harnsäureausscheidung zu konstatieren; dieselbe erreichte an einem Tage den hohen Wert von 2,5 g. Die Arbeitsleistung als solche erhöht aber nicht die Harnsäurebildung und Elimination, sondern zwingt nur zur Aufnahme oft gewaltiger Mengen an kräftigen Nahrungsmitteln, wie Fleisch und Fleischextrakt, auf deren Gehalt an Purinkörpern die Harnsäurevermehrung schliefslich zurückzuführen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1159—66. Nov. [11/9.] 1903. New-York. HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) KRÜGER.

T. H. Milroy, *Die Bildung von Harnsäure bei den Vögeln.* Die an Gänsen und Enten angestellten Verss. ergaben, daſs Mineralsäuren, z. B. HCl, in geringen Dosen, die unter den tödlich wirkenden liegen, die Synthese von Harnsäure herbeiführten, indem sich dabei die Umwandlung von Ammoniumsalzen in Harnsäure verminderte. Das gleiche Resultat bewirkte Milchsäure, bei deren Neutralisierung aber die Wirkung nicht länger anhielt. Galvanische Anreizung auf die Leber unterstützt die Synthese, während Ggw. von Elektroden sie verhindert. Obwohl die Ausscheidung von Harnsäure aufgehoben wird, wenn man Nukleïnsäure den Tieren gibt, ist es dennoch nicht als sicher anzusehen, daſs jene durch das Purinradikal direkt veranlaſst wird. Die Ergebnisse der Verss. mit Hypoxanthin und Kaffeïn zeigten ebenfalls, daſs die direkte Überführung von Purinbasen in Harnsäure bei den Vögeln in erster Linie keineswegs als die Hauptquelle der Harnsäure anzusehen ist. (Journ. of Physiol. **30**. 47—60. Physiol. Abtlg. der Univ. Edinburgh u. des Queen's Coll. Belfast.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Theodor Kasparek, *Die Beurteilung des Tränkwassers vom Standpunkte der Physiologie und Hygiene der Haussäugetiere.* Vf. erörtert den Wert eines guten Tränkwassers, die an ein solches zu stellenden Anforderungen und die Umstände, die das W. für Tränkzwecke ungeeignet machen, wobei besonders auf die Art der vorhandenen Mikroorganismen Rücksicht genommen wird. Verss. zur Feststellung der Lebensdauer verschiedener pathogener Bakterien in gewöhnlichem, von pathogenen Bakterien freiem Trinkwasser ergaben, daſs die Zeit, nach welcher die Keimfähigkeit und die Virulenz des infizierten Materials aufhörte, zwischen 8 Tagen (Milzbrandfäden) und 15 Monaten (Tetanus) schwankte, während Milzbrandsporen noch nach $1^1/_2$ Jahren keimfähig waren. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 753—64. November 1903.) MACH.

Paul Pick, *Wie behandelt man am zweckmäſsigsten die Milch in der Margarinefabrikation?* (Schluſs von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 245; C. **1903**. II. 1461.) Da die Milch öfters pathogene Bakterien enthält, ist das Pasteurisieren derselben anzuempfehlen, und sollte von den Sanitätsbehörden streng darauf gesehen werden, daſs in jeder Fabrik ordentlich pasteurisiert wird. Das Konservieren der Milch ist im Sommer häufig nicht zu umgehen, da die Milch sonst zu rasch sauer wird. Das geeignetste Konservierungsmittel ist nach Vf. nun das *Kochsalz* in Mengen von etwa $1^1/_2$ Gew.-%, das neben der Billigkeit und Unschädlichkeit noch den Vorteil bietet, daſs es beim nachträglichen Auswässern der Butter wieder vollkommen herausgeht. Das Fleckigwerden der Butter kann demzufolge das Kochsalz allerdings nicht hindern. Vf. beschreibt alsdann die zweckmäſsigste Art der Milchbehandlung in einer Margarinefabrik, doch sei bezüglich dieser rein technischen Seite auf das Original verwiesen. Was den Milchbezug betrifft, so sind die groben Verfälschungen von kleineren Lieferanten, wie Wasserzusatz, Entrahmung, leicht zu erkennen. Die Verfälschungen mancher Molkereien sind weit raffinierter, wenig bekannt ist z. B., daſs die Vollmilch stark centrifugiert und der erhaltenen Magermilch billige Fette, wie feines *Sesamöl*, *Cottonöl* oder — noch am besten für diesen Zweck geeignet — *Margarinebutter* zugesetzt werden. Eine derartige Verfälschung kann man nur durch einen sehr geübten Geschmack erkennen. Vf. ist sogar der Ansicht, daſs die Angaben, z. B. in ULZER-BENEDIKT: „Analyse der Fette u. Wachsarten", S. 798, die als Ursache der Furfurolrk. mancher Milchsorten die Fütterung mit Sesamölpreſskuchen angeben, meist auf derartige Ver-

fälschungen durch billige Fette zurückzuführen sind. Jedenfalls ist jede Milch, die Sesamölrkk. gibt, verdächtig, wenn Vf. auch nicht die Möglichkeit bestreiten will, dafs verfütterte Sesamölpreſskuchen event. die Furfurolrk. der Milch ergeben können. Margarinebutterfett würde sich wohl nach den üblichen Rkk. (REICHERT-MEISSLsche Zahl etc.) in der Milch überhaupt nicht nachweisen lassen, so dafs es noch an einer einfachen und sicheren Rk. hierfür fehlt. Mit Strafe zu belegen ist anscheinend eine solche Verfälschung kaum, da die Molkereien immer nur den Fettgehalt der Milch angeben, niemals aber den Milchfettgehalt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 278—79. Dez. 1903.) ROTH-Breslau.

Ferdinand Ulzer, *Kleine Laboratoriumsmitteilungen.* Kakaobutterersatz. Eine derartige Probe ergab die Säurezahl 0,5, die Verseifungszahl 255,1 und die Jodzahl 5,4, bestand nach der hohen Verseifungszahl, wie die meisten Kakaobuttersätze, der Hauptsache nach aus *Kokosstearin*. Auffallend ist die gegenüber nicht abgepreſstem Kokosfett kaum veränderte Verseifungszahl. Darnach wird beim Pressen nur eine verhältnismäſsig geringe Menge der Glyceride der leicht flüchtigen Fettsäuren, jedoch eine gröſsere Menge des Glycerids der Ölsäure entfernt. Das Kokosstearin ist nach seinen Konstanten nicht sehr verschieden von einem früher untersuchten *Kokosmargarin*, das die Verseifungszahl 259,5, die Jodzahl 9,5 u. die REICHERT-MEISSLsche Zahl 8,6 ergeben hatte. — Kokosfett. Ein solches zeigte bei den Konstanten: Säurezahl 10,8, Verseifungszahl 251,8, REICHERT-MEISSLsche Zahl 6,7 und Jodzahl 18,4 eine sehr schöne BAUDOUINsche Rk. und enthielt daher *Sesamöl*. — Bienenwachs. Eine verfälschte Probe besafs die folgenden Konstanten: Säurezahl 23,42, Verseifungszahl 94,73, Jodzahl 22,41, BUCHNERsche Zahl 12,14, KW-stoffe nach BUISINE 18,17% und Glycerin a) nach ZEISEL-FANTO 0,1, b) nach BENEDIKT-ZSIGMONDY 0,25%. Die sehr dunkel gefärbte Probe, in der Stearinsäure sich nachweisen liefs, bestand zum grofsen Teile aus *Extraktionswachs* unter Zusatz einer *Wachskomposition*. Auffallend ist bei dem geringen Glyceringehalt die verhältnismäſsig hohe Jodzahl, die vielleicht teilweise dem höheren Farbstoffgehalt zuzuschreiben ist. — Gatterführungsschmiere. Eine solche Probe, eine gelbbraune, schmierige, nicht völlig homogene M., ergab 5,41% Asche, die hauptsächlich Kalk neben geringen Mengen von Magnesia und Spuren von Eisenverbb. enthielt. Die Zus. der Probe war etwa die folgende: W. 34,55, Mineralöl 48,68, Kalkseifen 7,36, fettes Öl 4,46 u. kohlensaurer Kalk 4,95%. — Fäkalfettsäuren. Aus städtischen Fäkalabwässern hergestellte destillierte Fettsäuren ergaben folgende Konstanten: Säurezahl 180, Verseifungszahl 186,5, Jodzahl 25,1, Acetylzahl 33, F. (POHL) 40,5 und E. (POHL) 38,5. — Sikkativ. Dasselbe ergab 14,03% Asche, die in % enthielt: 67,87 PbO, 0,64 Fe_2O_3, 20,16 MnO, 8,58 CaO, 0,34 SO_3, 0,10 Cl, 0,14 SiO_2 u. 2,17 CO_2. — Harzleim. 2 Proben besafsen die folgende Zus. in %:

	I.	II.		I.	II.
W.	29,50	37,14	Mechanische Verunreinigungen .	0,16	0,26
Harzseife	40,66	41,52			
Freies Harz . . .	29,68	21,08			

Montanwachs. **Pastrovich** fand für ein solches folgende Zahlen: E. (WOLFBAUER) 77,25°, Säurezahl 100,88, Verseifungszahl 101,37. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 277—78. Dezember 1903.) ROTH-Breslau.

Balland, *Über einige Gewürze aus den französischen Kolonien* (*Muskat, Piment, Pfeffer, Vanille*). (Fortsetzung zu C. **1903**. II. 1289.) Die *Muskatfrucht* aus franz.

Indien (1.), Macis derselben Herkunft (2.) und die Muskatfrucht von Réunion ohne Steinfrucht (3.) enthielt:

		W.	N-Subst.	Fett	Extraktivstoffe	Zellulose	Asche	Flücht. Öl der Muskatbutter
1.	im Kern . .	11,0	5,10	23,85	47,35	10,10	2,70	3,80%
	in der Schale	11,0	2,76	1,3	55,34	26,60	1,0	0,95 „
2.	. . . . .	20,0	7,37	36,10	29,23	5,10	2,20	7,80 „
3.	im Kern . .	17,0	7,15	27,55	39,55	6,25	2,50	2,00 „
	in der Schale	10,0	2,02	0,90	30,53	55,35	1,20	— „.

Die mit Ä. extrahierten Fette sind sehr aromatisch und bei der Macis rot, für den Kern gelb. — *Piment* ergab:

	W.	N-Subst.	Fett	Extraktivstoffe	Zellulose	Asche
Elfenbeinküste . .	9,9	12,77	8,45	35,58	29,50	3,8%
Guinea	7,9	12,90	9,20	34,40	28,60	7,0 „
Indien Frucht .	6,5	10,50	13,45	46,20	13,55	9,8 „
Indien Pulver[1]) .	9,0	13,66	18,90	36,94	13,55	7,9 „.

[1]) „Poudre à Kari du piment de Salem" genannt.

Scharfes Piment (Pimenta, myrtus acris) ergab:

	W.	N-Subst.	Fett	Extraktivstoffe	Zellulose	Asche	
in den Beeren .	11,6	10,19	5,8	43,01	24,20	5,20%	von Martinique
in den Blättern .	11,0	4,48	3,25	55,27	17,70	8,30 „	von Martinique

Vf. untersuchte *Pfeffer:* 1. von der Dahomeyküste, 2. von Guadeloupe, 3. aus Indien, 4. Annam, 5. Cochinchina, 6. Cambodscha:

	W.	N-Subst.	Fett	Stärke u. Extraktivstoffe	Zellulose	Asche	
1.	11,1	9,98	10,45	57,67	6,60	4,40%	
2.	11,0	12,82	8,70	46,73	15,85	4,90 „	
3.	13,3	11,51	5,50	52,12	12,65	4,92 „	
4. weifs . .	11,40	12,01	7,30	57,79	9,50	2,00 „	
5. schwarz	10,80	12,46	7,60	50,49	14,75	3,90 „	
5. schwarz	12,70	11,86	5,15	55,24	11,35	3,70 „	
6. weifs .	11,40	13,05	6,40	61,65	6,20	1,30 „	
6. weifs .	12,40	12,75	6,85	61,20	5,05	1,75 „	Kampot.
6. schwarz	13,60	11,57	7,35	53,18	10,55	3,75 „	Kampot.

Der *Senegalpfeffer* (von Xylopia Aethiopiae) lieferte:

	W.	N-Subst.	Fett	Extraktivstoffe	Zellulose	Asche
Innere der Schoten	11,70	9,94	29,0	24,36	21,20	3,80%
Körner	9,30	12,88	19,60	29,69	25,20	3,33 „
Leere Schoten . .	13,0	7,98	34,50	23,32	15,80	5,40 „

Von *Vanille*sorten wurden untersucht: 1. solche von Grande Comore, 2. Réunion und 3. Tahiti:

	W.	N-Subst.	Fett	Zucker	Extraktivstoffe	Zellulose	Asche
1.	19,80	5,94	10,80	14,20	30,41	16,00	2,85%
2.	20,70	5,74	14,70	17,80	17,66	20,20	3,20 „
3.	13,70	4,96	11,30	18,50	38,64	8,20	4,70 „.

(J. Pharm. Chim. [6] **18**. 294—99. 1/10. 1903.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. van't Hoff und **F. Farup**, *Auftreten der Kalksalze: Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25°.* Es wird im wesentlichen eine Zusammenstellung früher gemachter Beobachtungen gegeben, die sich auf die Existenzbedingungen der genannten Salze beziehen. Behandelt wird das Zusammentreffen von Anhydrit, Glauberit ($CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$) und Syngenit ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$), ferner von Glauberit und Anhydrit, von Glauberit und Syngenit, von Syngenit und Anhydrit und das Auftreten von Polyhalit, $Ca_2MgK_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Betreffs der einzelnen Angaben, die in graphischer Darst. vereinigt werden, sei auf das Original verwiesen. Allgemein geht aus der Unters. hervor, dafs beim Verdampfen des Meerw. bei 25° der Kalk sich zuerst als Anhydrit, dann als Polyhalit u. schliefslich wieder als Anhydrit abscheidet. Mit der letzteren Tatsache stimmt überein das V. von Anhydritkristallen in der Karnallitregion. Tachyhydrit, $Mg_2CaCl_6 \cdot 12H_2O$, kann nicht Produkt einer direkten Eindengung sein. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 1000 bis 1010. 11/11. 1903.) MITTASCH.

J. Gösal, *Pseudomorphose von Quars nach Kalkspat oder Dolomit.* In einem licht grünlichgelben Mineral von Reschitza staken Rhomboeder, die denen des Kalkspats glichen, aber aus durch Roteisen gefärbtem Quarz bestanden. Auf der Unterseite der Stufe sah man im Gemenge mit dem grüngelben Mineral körnigen Kalkspat (schwach dolomitisch), Magnetitmassen und etwas gelben Granat. Das grüngelbe Mineral war *Schweiserit* mit 41,32 SiO_2, 2,22 FeO, 0,95 Al_2O_3, 41,58 MgO, 14,12 H_2O. (TSCHERMAKs Mitt. **22**. 581—84.) ETZOLD.

V. C. Butureanu, *Chemische Zusammensetzung der Granite von Dobrogea.* Drei Varietäten des Riebeckitgranits von Dobrogea, u. zwar 1. eine grobkörnige (D. 2,602), 2. eine feinkörnige (D. 2,54) u. 3. eine dichte (D. 2,55) ergaben folgende, den Durchschnitt von je zwei gut übereinstimmenden Analysen bildende Zahlen:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	76,46	11,69	1,66	0,61	1,00	0,10	2,60	5,92	100,04
2.	78,21	11,13	1,56	0,75	0,84	0,08	1,73	5,80	100,10
3.	77,63	11,49	2,83	0,60	0,44	0,25	1,75	4,88	99,87.

(Annales scientifiques de l'Université de Jassy **2**. 194—95.) HAZARD.

V. C. Butureanu, *Chemische Zusammensetzung des Riebeckits.* Der Riebeckit aus dem von L. MRAZEC (Bull. d. l. Soc. d. sc. Bucharest **8**. 106—11; C. **1901**. II. 948) beschriebenen Granit von Dobrogea (vgl. vorstehendes Ref.) hatte bei D. 3,33 folgende auf die Formel $Si_5O_{15}Fe_2^{III}Fe^{II}Na_2$ hinweisende Zus.: 50,90 SiO_2, 1,86 Al_2O_3, 29,63 Fe_2O_3, 6,01 FeO, 1,07 CaO, 2,93 MnO, 0,91 MgO, 5,94 Na_2O, 0,84 K_2O. Diese Resultate stimmen nicht gut mit den von MRAZEC erhaltenen überein, besser mit denen SAUERs (Socotora) und KÖNIGs (El Passo Co.). Es wird angenommen, dafs alle Amphibole, die andere Metalloxyde als die zweiwertiger Metalle enthalten, entweder verunreinigt sind oder gar nicht zur Amphibolgruppe gehören. (Annales scientifiques de l'Université de Jassy **2**. 196—98.) HAZARD.

D. Cadere, *Eruptivgesteine der Borca.* Vf. gibt die Beschreibung des mikroskopischen Befundes eines bereits angewitterten (wesentliche Bestandteile: Hornblende, Augit und Andesin, accessorische: Magnetit, Pyrit, Zirkon, Apatit, Ilmenit, Neubildungsprodd.: Kalkspat, Chlorit, Serpentin) *Camptonits.* Die Mittelwerte je

zweier gut übereinstimmender Analysen, und zwar 1. eines in kristallinischen Schiefern der Moldau aufsetzenden Ganges und 2. eines Geschiebes aus dem Borcabach lauten:

	SiO_2	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O	Summe
1.	43,55	0,55	2,44	16,01	3,21	7,20	9,12	8,27	2,18	1,12	4,61	2,92	101,18
2.	42,37	0,65	1,90	15,29	3,76	7,02	10,69	8,46	2,21	0,37	5,12	3,40	101,24.

(Annales scientifiques de l'Université de Jassy **2**. 277—83.) HAZARD.

L. Hezner, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Eklogite und Amphibolite, mit besonderer Berücksichtigung der Vorkommnisse des mittleren Ötztales.* Die umfangreiche, mit Analysen von Gesteinen und deren Komponenten ausgestattete Arbeit führt zu folgenden Resultaten: 1. Die Amphibolpyroxengesteine des mittleren Öztals zerfallen strukturell in vier grofse Gruppen. Da dieselben grofse chemische Übereinstimmung (Gabbromagma) zeigen u. geologisch untrennbar verbunden sind, stellen sie strukturelle Varietäten einheitlicher Gesteinskörper vor. — 2. Ein Teil der Amphibolite (Eklogitamphibolite) läfst sich genetisch von den Eklogiten ableiten, und die Differenzen aller Typen (Struktur, Mineralbestand) resultieren aus den Entstehungsbedingungen (Tiefenstufe, Druck). — 3. Der in der gröfsten Tiefe entstehende Eklogit geht in höheren Zonen in Amphibolit durch Amphibolisieren des Omphazits und Granats über. — 4. Der Omphazit amphibolisiert unter randlicher Zerfaserung auf zwei Arten. Bei der ersten bleiben die Fasern sehr fein (optisch unfafsbar, kryptodiablastische Struktur), bis das ganze Pyroxenmineral ersetzt ist. Der resultierende dichte, splitterige, nephritartige Amphibolit führt Granaten, die teilweise oder ganz in grüne, körnige Hornblende übergegangen sind (Typus I). Bei der zweiten Art (Typus II) wird die Hornblende proportional der Entfernung vom restierenden Omphazitkorn gröber und körniger, während sich der Granat wie bei Typus I verhält. — 5. Die intensivste Umkristallisation zeigt der Kelyphitamphibolit. Der Pyroxen ist weg, die Hornblende mit Plagioklas granophyrisch verwachsen. Der Granat ist von radialstengeliger, grüner Hornblende u. Plagioklas umgeben, um die ein Magnetitkörnerkranz zieht (Kelyphit). — 6. Die Amphibolisierung des Granats ist keine reine Pseudomorphose, da die Neuprodd. sehr oft die Grenzen des Granatkorns nicht einhalten. Es liegt also eine Wechselwirkung des Granats mit den anliegenden Komponenten vor, die ein Mittelding zwischen Pseudo- und Perimorphose darstellt. — 7. Neben der des Granats erscheinen seltener folgende Pseudomorphosen: Epidot nach Granat, Epidot u. Zoisit nach Granat, Biotit nach Granat, Plagioklas u. Biotit nach Granat, Chlorit, Epidot und Hornblende nach Granat. — 8. Neben granatreichen Amphibolittypen mit diablastischer Struktur erscheinen hauptsächlich an den Grenzen grofser Amphibolitstöcke stets feldspatreiche Formen mit noch erhaltener oder durch mechanische Einw. während der Umkristallisation verwischter Gabbrostruktur. (TSCHERMAKS Mitt. **22**. 437—71. 505—80.) ETZOLD.

Hirzel, *Erdöl und Asphalt auf den Inseln Pedernales, Pesquero und del Plata in Venezuela.* An den angeführten Orten ist nach Berichten von ZUBER eine weit ausgedehnte, mächtige Lagerstätte von *Asphalt* und in tieferen Schichten auch von *Erdöl* anzunehmen. Vf. erhielt bei der Verarbeitung eines gröfseren Quantums von Kraterasphalt von Pedernales in Prozenten: 4,5 W., 6,5 Öl, D. 0,87, 25,1 Öl, D. 0,95, 60,9 festen reinen Asphalt, sowie 3,0 Destillationsverlust. Unzweifelhaft ist dieser Kraterasphalt und in letzter Linie der feste Oberflächenasphalt aus Erdöl entstanden. Auf der Insel Pesquero wird durch den im Erdinneren wirkenden Gasdruck Erdöl aus der Tiefe in die obere Sandsteinschicht getrieben, aus der es

in den darin vorhandenen feinen Rissen und Spalten an die Erdoberfläche quillt. Dieses Öl von Pesquero, D^{15}. 0,918, ist ziemlich dünnflüssig, bituminös riechend, und enthält etwa 30% Leuchtpetroleum. Wahrscheinlich hängen die Inseln Pedernales, Pesquero und del Plata, deren Lage Vf. noch durch eine Skizze veranschaulicht, unterirdisch mit der an Erdöl reichen Insel Trinidad zusammen, und dürften wohl alsbald Tiefbohrungen daselbst von deutschem Kapital begonnen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 275—77. Dezember 1903. Leipzig.) ROTH-Breslau.

Th. Nicolau, *Geologische und balneologische Mitteilungen.* Vf. berichtet über zumeist schmale, in kristallinischen Schiefern aufsetzende Gänge von Eisen- und Kupferkies, sowie über Mineralquellen, die allesamt im Nordosten der Provinz Neamtz vorkommen. Unter den Quellen befinden sich einige Säuerlinge (nach vorläufigen Schätzungen pro Liter mit 0,121 g Cl, 0,188 g SO_3, 0,117 g CaO, 0,157 g MgO [die letzten beiden, sowie Na und Fe als Bicarbonate]) und Schwefelquellen mit 0,314 g festem Rückstand im Liter. Derselbe besteht aus 0,029 g Cl, Spuren von SO_3, 0,120 g CaO und S. (Annales scientifiques de l'Université de Jassy **2**. 166—68.) HAZARD.

Analytische Chemie.

P. Vaillant, *Über die Farbe der wässrigen Methylorangelösungen und den Farbenwechsel, welchen die Säuren hervorrufen.* Vf. führt aus, daſs weder die von OSTWALD, noch die von KÜSTER für den durch SS. bewirkten Farbenumschlag der wss. Methylorangelsg. gegebene Erklärung den Tatsachen entspreche. Nach der OSTWALDschen Hypothese — Methylorange ist rot, das Anion gelb gefärbt — müſsten die Methylorangelsgg. in dem Maſse sich gelb färben, wie die Dissociation u. demnach die Verdünnung der Lsg. zunimmt. Nach der Hypothese von KÜSTER [Z. anorg. Ch. **13**. 127; C. **96**. II. 1130. — B. des rotgefärbten Nichtions $H \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3$] müſste umgekehrt bei wachsender Dissociation eine Zunahme von Nichtionen eintreten u. demnach mit steigender Verdünnung der Lsg. letztere sich stärker rot färben. Nun ist aber die molekulare Absorption der wss. Methylorangelsgg., wie die Vers. des Vfs. ergeben haben, unabhängig von der Konzentration der Lsg. Man muſs daher annehmen, daſs die wss. Methylorangelsg. nur die beiden gewöhnlichen Bestandteile einer jeden elektrolytischen Lsg., unveränderte und dissociierte Moleküle, enthält, und daſs beide die gleiche gelbe Farbe besitzen, so daſs keines dieser beiden Moleküle sich an dem Farbenumschlag durch SS. beteiligen kann. Dieser Farbeumschlag erreicht mit steigendem Säurezusatz eine Grenze, die unabhängig ist von der Natur der S., aber um so rascher erreicht wird, je stärker die S. ist. Die schwachen, Methylorange gegenüber als neutral geltenden Säuren scheinen dies nur infolge ungenügender Löslichkeit zu sein.

Die Absorption der sauren Lsgg. ist bedeutend gröſser, als diejenige der rein wss. Lsgg., was mit der KÜSTERschen Hypothese in Widerspruch steht. Es lassen sich sämtliche Tatsachen nur durch die Annahme erklären, daſs unter dem Einfluſs der SS. sich eine molekulare Umwandlung des Methylorange vollzieht, die um so rascher fortschreitet, je stärker die S. ist. Diese Umwandlung geht auch in alkoh. Lsg. vor sich. Versetzt man eine konz. alkoh. Methylorangelsg. mit einer kleinen Menge HCl, so erhält man eine rote Lsg., die beim Verdunsten kleine, rote Kristalle liefert, die wahrscheinlich aus umgewandeltem Methylorange bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 849—51. [23/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Martin Heidenhain, *Über die zweckmäſsige Verwendung des Congo und anderer Amidoazokörper, sowie über neue Neutralfarben.* Die Congofarbstoffe und Benzo-

purpurine, meist Natriumsalze von Amidoazosulfosäuren, sind vorzüglich zur Nachfärbung der gewöhnlichen Hämatoxylinpräparate geeignet. Damit letztere dauernd haltbar sein sollen, müssen sie alkal. aufgehoben werden. Die Nachfärbung mit Eosinen gelingt aber in alkal. Fl. sehr schlecht, sofern man sich nicht chromhaltiger Fixierungsmittel bedient. Bei obigen Farbstoffen braucht man den alkal. Schnitt nur direkt einzulegen. Besonders gut brauchbar sind Congo-Corinth G und Benzopurpurin 6 B der Elberfelder Farbwerke. Vf. verwendet sie in frisch bereiteter, gesättigter alkoh. Lg.

Vf. hat früher darauf hingewiesen, daſs manche sauren Anilinfarben, z. B. Thiazinrot, Thiazinbraun u. Cörulein S., wenn sie auf den Schnitt aufgefärbt werden, die Fähigkeit nicht verlieren, mit gewissen basischen Farben festhaftende, schwer l. Neutralfarben zu bilden. Als basische Farbkörper dient die Gruppe der LAUTHschen Farbstoffe (Toluidinblau, Thionin, Methylenblau) u. Safranin. In Blauschwarz B u. Brillantschwarz 3B der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik hat Vf. zwei saure Farbstoffe gefunden, die direkt aufgefärbt mit Toluidinblau vorzüglich differenzierte Neutralfarben geben, und namentlich zur Kenntlichmachung der Schaltstücke und Z-Streifen des Herzens dienen können. (Z. f. wiss. Mikrosk. **20**. 179—86. Nov. [6/10.] 1903. Tübingen.) WOY.

C. O. Harz, *Paraffinöl als Ersatz für Canadabalsam zu mikroskopischen Dauerpräparaten.* Vf. hat seit 2 Jahren zur Einbettung mikroskopischer Präparate, namentlich von Spaltpilzen, säurefreies, kristallhelles und farbloses Paraffinöl benutzt u. gibt ihm nunmehr den Vorzug vor Canadabalsam. Zur völligen Trocknung werden die gefärbten u. abgewaschenen lufttrocknen Objekte meist eine Stunde im Trockenschrank bei 100—110° belassen. Den Verschluſs bewirkt Vf. mit einer 10%igen Gelatine, die einen Zusatz von 1% Karbolsäure hat, sich mit einem feinen Pinsel in einem Probierröhrchen befindet u. vor jedesmaligem Gebrauch über einer Flamme verflüssigt wird. Deckgläschen und Objektträger lassen sich leicht reinigen. Das benutzte Paraffinöl hatte bei 18° den Brechungsquotienten n für r = γ-Linie 1,4940, die Dispersion $\frac{n}{\tau} - n\tau$ 0,01523, während die gleichen Zahlen für Canadabalsam 1,5295 und 0,01235 waren. (Z. f. wiss. Mikrosk. **20**. 187—88. Nov. [22/8.] 1903. München.) WOY.

Martin Heidenhain, *Über die Nilblaubase als Reagens auf die Kohlensäure der Luft und über die Einwirkung von Farbsäuren auf Zellulose, Alkohol u. Aceton, mit Beiträgen zur Theorie der histologischen Färbungen.* Gegenüber L. MICHAELIS (C. **1903**. II. 607), welcher für die Deutung der histologischen Färbungen der Theorie der festen Lsg. von WITT den Vorzug gibt, hält Vf. an seiner Ansicht fest, daſs jene Grundkraft der Eiweiſskörper, welche sich in der Bindung u. Aufspeicherung von Farben äuſsert, im wesentlichen chemischer Natur ist. Er hält der WITTschen Theorie, nach welcher die färbbaren Substrate als feste Lösungsmittel anzusehen sind, folgende Punkte entgegen:

Da ein groſser Teil der gebräuchlichsten Farbstoffe kolloidal ist, so ist nicht einzusehen, wie diese oft momentan in die Gewebe eindringen sollen. Die Gewebe müſsten ferner, da sie Farbstoffe aus wss. Lgg. in sich aufspeichern, bessere Lösungsmittel als W. sein. Endlich ist mit der genannten Theorie die Tatsache unvereinbar, daſs die basischen Anilinfarben aus A. bei weitem leichter durchfärben als aus W., obwohl sie in ersterem leichter l. sind. — Weiſse, unl. Pulver, wie Antimonoxyd, Zinkoxyd, Ton, Magisterium Bismuti, Tonerdehydrat, kondensieren beim Behandeln mit Farblsgg. Farbstoffe auf ihrer Oberfläche u. nehmen Färbungen an, welche sich nach dem Charakter der miteinander reagierenden Körper richten;

so färbt sich Antimonoxyd beim Schütteln mit der gelblichen Lsg. von Hämatoxylinum puriss. blau. Hiernach finden bei diesen Färbungen und auch weiterhin bei den histologischen Färbungen zunächst Adsorptionsvorgänge statt, welche die chemischen Prozesse einleiten. — Nach MICHAELIS geben völlig indifferente Körper, wie Zellulose, A. und Aceton, mit Farbsäuren u. Farbbasen dieselben Farbenrkk. wie Eiweifskörper; demnach kann man auf Grund dieser Rkk. nicht auf Salzbildung schliefsen, sondern der Wechsel des Lösungsmittels bedingt die Farbenänderung. Die Beobachtungen von MICHAELIS werden vom Vf. bestätigt, aber in anderer Weise gedeutet. Es handelt sich auch hier in allen Fällen um Salzbildung.

Zur Darst. der freien Basen des *Nilblaues* und des *Brillantgrüns* werden die alkoh. Lsgg. ihrer Sulfate mit Ätzkalk behandelt, das mit einem Viertel seines Gewichtes an W. verrührt ist. Die Basenlsgg. werden durch Dekantieren vom Nd. befreit. Die Blaufärbung, welche Fliefspapier beim Übergiefsen mit der gelbroten Lsg. des Nilblaues annimmt, wird durch die CO_2 der Luft hervorgerufen. Demgemäfs färbt sich dieselbe Lsg., im Reagensglase aufbewahrt, von der Oberfläche aus blau. Auch die Blaufärbung, welche beim Auflösen der freien Nilblaubase in A. entsteht, wird durch eine in A. in geringer Menge vorkommende S. bedingt. Entfernt man dieselbe durch Calciumhydrat, so löst sich die Base nunmehr mit gelbroter Farbe auf. Wie von Eosinsäure wird Zellulose auch von den Farbsäuren Benzopurpurin 6 B u. Kongosäure im Tone der Farbsalze gefärbt. Die Färbungen sind auch hier auf chemische Verb. zwischen Farbsäure u. Zellulose zurückzuführen; denn während die Alkalisalze der genannten SS. sowohl durch HCl als Eg. sofort geblaut werden, wird der auf Zellulose erzeugte rote Fleck zwar noch durch HCl sofort geblaut, aber nicht mehr durch Eg. Aufser Methylalkohol und Äthylalkohol lösen Glycerin, Carbolsäure, Kresol und Kreosot die Farbsäure im Tone der Farbsalze; bemerkenswerterweise enthalten alle diese Lösungsmittel (OH)-Gruppen. Welche chemischen Verbb. bei diesen Rkk. entstehen, ist unbekannt; es kann an esterartige Körper gedacht werden. Dafs aber die Verfärbungen auf chemischen Rkk. beruhen, geht aus folgendem hervor: Reines W. löst die Benzopurpurinsäure und Kongosäure mit blauer Farbe, reiner A. löst sie gar nicht, wasserhaltiger A. löst sie in der roten Farbe der Salze. Demnach bewirkt erst Zusatz des W. die Rotfärbung; d. h. W. dissociiert die Farbstoffe elektrolytisch und befähigt sie zu chemischer Umsetzung. (PFLÜGERs Arch. **100**. 217—41. 27/11. 1903. Tübingen.) KRÜGER.

J. Mac Lachlan, *Ein Beitrag zum Studium der Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds.* Wenn Lsgg. von *Wasserstoffsuperoxyd* und $K_2Cr_2O_7$ gemischt und mit H_2SO_4 gekocht werden, so ist das Volumen des entwickelten O nicht gleich dem doppelten Volumen des wirksamen O des H_2O_2. Der wirksame O in der H_2O_2-Lsg. wurde jodometrisch bestimmt; hierbei mufs die H_2O_2-Lsg. verdünnt sein, und die H_2SO_4-Lsg. darf nicht stärker sein als 1 : 5. Versetzt man eine KJ-Lsg. mit stärkerer H_2SO_4, so wird schon vor Zusatz des H_2O_2 eine erhebliche Menge J frei gemacht, die unmittelbare Ursache dieser Erscheinung dürfte die Ggw. von gel. O sein. Zerstört man in einer solchen, etwas Stärkekleister enthaltenden Lsg. die blaue Farbe durch Zufügung von 1 oder 2 Tropfen einer $^1/_{100}$-n. Na-Thiosulfatlsg., so erscheint die Farbe nach einigen Minuten von neuem; diese Wiederherst. der blauen Färbung nach ihrer Beseitigung durch Thiosulfat kann man Wochen u. vielleicht auch Monate oder Jahre lang beobachten, bis entweder das KJ oder die H_2SO_4 aufgebraucht ist. Bei Anwendung von HCl wird die blaue Farbe in ca. $^1/_7$ der Zeit wieder hergestellt, welche für ihr Wiedererscheinen erforderlich ist, wenn die äquivalente Menge H_2SO_4 verwandt wurde; HJ ist fast ebenso wirksam. Weinsäure ist ungefähr ebenso wirksam wie H_2SO_4, H_3PO_4 etwas weniger, Oxalsäure noch weniger, u. bei Benutzung von Borsäure vergehen bis zur Entw. der blauen Farbe ungefähr 4 Tage.

Die Best. des wirksamen O in einer H_2O_2-Lsg. mittels einer angesäuerten $KMnO_4$-Lsg. erwies sich als gänzlich unzuverlässig. — Es wurde ferner mit Hilfe der Oxalsäuremethode der wirksame O des *Mangandioxyds* 1. im ursprünglichen Zustand, 2. nach dem Kochen mit einer Lsg. von H_2O_2, 3. nach dem Kochen mit einer Lsg. von H_2O_2 und H_2SO_4 bestimmt. Die Ergebnisse lehren: 1. daſs die Zers. des MnO_2 durch H_2O_2 nicht im Sinne der Gleichung:

$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$$

erfolgt, sondern nur ein Teil dieses O entwickelt wird; 2. daſs die Ggw. von H_2SO_4 erforderlich ist, und ohne dieselbe die Rk. nicht statthat. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 216—17. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

W. E. Barlow, *Untersuchungen über die genaue Bestimmung des Schwefels in Pflanzensubstanzen und anderen organischen Stoffen.* Auf Anregung von TOLLENS hat Vf. nach verschiedenen Vorverss. die BERTHELOTsche Methode derart modifiziert, daſs mit Hilfe dieser Modifikation eine glatte und vollkommene Verbrennung des S zu SO_2 erzielt wird. Vf. bedient sich hierzu einer 70 cm langen und 1,5 cm weiten Verbrennungsröhre aus böhmischem Glase, die an einem Ende ausgezogen und umgebogen ist und ca. 30 cm von diesem Ende ein 6—7 mm weites Ansatzrohr, ebenfalls aus böhmischem Glase (die Verbrennungsröhren werden von R. MITTELBACHER-Göttingen hergestellt), trägt. Zwischen der Umbiegung und der Ansatzstelle dieses Rohres wird eine 10—12 cm lange Schicht aus „Sodaquarz“ (eine hierfür genügende Menge gewaschenen und geglühten Quarzsandes von 1—2 mm Korngröſse wird mit 3—4 g Na_2CO_3 und etwas W. gemischt und auf einer Spiritusflamme eingetrocknet) gebracht und nach der Rohrumbiegung zu durch ein Platinsiebchen oder geglühten Asbest, am anderen Ende durch einen längeren, spiralig gedrehten Platindraht zusammengehalten. In das derartig beschickte Verbrennungsrohr bringt man 1 oder 2 mit der Untersuchungssubstanz gefüllte Porzellanschiffchen und schlieſst das Rohr durch einen Kork, durch den ein T-Rohr geht, von dem ein Schenkel mit einem CO_2-Entwickler, der andere mit einem O_2-Gasometer verbunden ist. Auch die zwischen Schiffchen und Sodaschicht einmündende Ansatzröhre steht mit dem O_2-Gasometer in Verb. Der Gasstrom wird durch etwas W. enthaltende Kugelröhrchen sichtbar gemacht und durch Quetschhähne reguliert. Man läſst zunächst einen langsamen CO_2-Strom durch das Rohr passieren (das umgebogene Ende taucht in ein kleines Gefäſs mit W.), erhitzt den Sodaquarz an der dem Schiffchen zugekehrten Seite gelinde zum Glühen, die anderen Teile noch weniger und beginnt dann mit dem Erhitzen der Substanz. Die entstehenden Dämpfe lassen sich durch den durch das Ansatzrohr eingeleiteten Sauerstoff leicht und vollständig verbrennen. Nach völliger Verkohlung leitet man O_2 an Stelle von CO_2 in das Rohr und verbrennt die Substanz völlig. Bei richtig geleiteter Verbrennung, die einfach durchzuführen und in 20—30 Min. beendigt ist, wird durch die Soda jede Spur von S zurückgehalten. Durch getrennte Behandlung der Asche und des Sodaquarzes (Einbringen samt Waschwasser des Rohres in eine Porzellanschale, Zers. mit HCl, Eintrocknen auf einer Spirituslampe, Trocknen bei 110° und Auswaschen mit W.) läſst sich die nichtflüchtige und die flüchtige SO_2 bestimmen. Vf. hat auſser vielen Pflanzensubstanzen verschiedene reine *Eiweiſsstoffe* u. *Kohlen* untersucht: Es enthielten Kaseïn I. 0,763% (0,755% flüchtig), Kaseïn II. 0,786%, Fibrin aus Pferdeblut 1,214%, Edestin aus Hanfsamen 0,846%, Excelsin aus Paranüssen 1,261% Gesamt-S (nichtflüchtiger Schwefel war in den Eiweiſsstoffen nicht vorhanden), Braunkohle 3,79%, Brikettkohle 2,989%, Steinkohle 1,295% Gesamt-S, davon waren flüchtig 3,04%, 2,246%, bezw. 1,256%. Mit dieser Modifikation der BERTHELOTschen Methode, die zur Zeit als das theoretisch und praktisch beste

Verf. anzusehen ist, hat Vf. die bisherigen Methoden der S-Best. verglichen. Danach ist die Veraschung ohne Zusatz gänzlich unrichtig, die mit Zusatz von Calciumacetat und die mit Na_2CO_3 schützen nicht völlig vor S-Verlusten, das Eindampfen mit HNO_3 und Erhitzen mit KNO_3 ist ebenso wie das Erhitzen mit HCl und $KClO_3$ nicht empfehlenswert. Bessere und zuweilen gute Resultate gibt das Erhitzen erst mit K_2O u. dann mit KNO_3 und besonders das Erhitzen mit Natriumsuperoxyd. Für Kohlen ist die Methode mit MgO und Na_2CO_3 fast befriedigend, da sie bis 95% des richtigen S-Gehalts lieferte, für andere Substanzen ist sie jedoch nicht zu empfehlen. (Dissert. **1903**. Göttingen. Agrik.-Chem. Lab. d. Univ.; J. f. Landw. **51**. 289—313. Ref. B. TOLLENS.) MACH.

C. Demon, *Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn.* Vf. weist auf die bekannte Tatsache hin, daſs der Harn nach 24stündigem Stehen, auch wenn er klar geblieben ist, höhere Werte für NH_3 bei der Analyse liefert, als bei der Unters. im frischen Zustande. 10 ccm Harn u. 440 ccm dest. W. werden mit 2 g MgO in dem AUBINschen App. zum Sieden erhitzt u. vom Beginn des Siedens an darin 45 Min. lang erhalten. Darauf wird erst destilliert u. das Destillat in 15 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 aufgefangen. Die im Destilliergefäſs verbliebene Fl. wird auf ihr ursprüngliches Vol. gebracht; die obigen Operationen werden wiederholt. Die durch Titrieren der H_2SO_4 erhaltenen und auf NH_3 berechneten Werte geben das im Harn vorhandene „präformierte" NH_3 an. Wird nach dem SCHLOESINGschen Verf. der NH_3-Gehalt des Harns festgestellt, so weicht er von dem nach der geschilderten Methode bestimmten ab. Versetzt man den Harn mit 5% Natriumfluorid, so erhält man nach 24 Stdn. die gleichen Ergebnisse wie beim frischen Harn. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 289 bis 293. 1/10. 1903.) PROSKAUER.

H. O. Jones u. **F. W. Carpenter**, *Die Bestimmung des Hydroxylamins.* Die bisher für die Best. des Hydroxylamins beschriebenen Methoden sind bei Ggw. neutraler Metallsalze u. ähnlicher Substanzen unzuverlässig, wenngleich man nicht hätte erwarten sollen, daſs diese Verbb. die in Betracht kommenden Rkk. beeinflussen würden. Folgendes Verf. ist frei von derartigen Mängeln: Man fügt zu einer h. Lsg. von Cu-K-Carbonat oder Cu-K-Tartrat unter gutem Umrühren 10 bis 20 ccm der nicht mehr als 0,5% NH_2OH enthaltenden Hydroxylaminlsg., erhitzt zum Sd., sammelt das ausgeschiedene Cu-Oxydul in einem Goochtiegel, wäscht mit h. W. aus, löst unter Überleiten von CO_2 in Ferrisulfatlsg. und titriert das gebildete Ferrosalz mit $KMnO_4$ (vgl. WOOD u. BERRY, Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **12**. 97; C. **1903**. I. 1378). 4 Mol. $KMnO_4$ entsprechen 10 Mol. Hydroxylamin. — Die sich abspielenden Rkk. werden durch Fremdsubstanzen, vorausgesetzt, daſs diese nicht reduzierend auf Cu-Lsgg. einwirken, nicht beeinfluſst; die Methode läſst sich anwenden auf Mischungen, die Na-, K-, NH_4-, Co-, Ni- und Zn-Salze, CO_2, Alkohol, Essigsäure und Ketoxime enthalten. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 228. 14/11. [5/11.*] 1903.) HENLE.

C. Montemartini und **G. Mattucci**, *Über die quantitative Bestimmung des Rubidiums und des Cäsiums.* Vff. haben das Verf. von K. GILBERT (vgl. dessen Inaug.-Diss. Tübingen 1898) zur Best. von *Kalium* nachgeprüft und gefunden, daſs dasselbe ebenso gut wie für Kalium, auch für *Rubidium* u. *Cäsium* zu ihrer Best. aus schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und essigsauren Lsgg., selbst bei Ggw. anderer Metalle, anwendbar ist. Dabei machten Vff. allerdings die Beobachtung, daſs nicht nur Natrium, wie GILBERT angenommen, sondern auch andere Metalle, allerdings oft nur in Spuren, zugleich mit dem K, bezw. Rb oder Cs durch das Natriumkobaltreaktiv mitgefällt werden. Die Anwendbarkeit der GILBERTschen

Methode beruht also nicht nur darauf, daſs das K, u. ebenso das Rb u. Cs, durch dieses Reaktiv quantitativ niedergeschlagen werden, sondern vor allem auch darauf, daſs die Perchlorate im allgemeinen in absolutem A. l., die Perchlorate von K, Rb und Cs darin unl. sind. Zur Best. des K verfuhren Vff., wie GILBERT angegeben, in folgender Weise: Eine Lsg. von KCl (0,4 g in 25 ccm) wurde mit 140 ccm des Natriumkobaltreaktivs versetzt. Dieses letztere wurde in der Weise bereitet, daſs eine Lsg. von 10 g Kobaltcarbonat in der geringst möglichen Menge Essigsäure gel., aufgekocht (zur Vertreibung der CO_2) und nach dem Abkühlen zu 1 l aufgefüllt wurde. Daneben wurde eine Lsg. von 130 g kaliumfreien Natriumnitrits in 1 l bereitet und eine Mischung von gleichen Volumen dieser beiden Lsgg. zur Fällung (60 ccm auf je 0,1 g K) benutzt. Nach 6—7-stündigem Erwärmen bei 40° läſst man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert den entstandenen Nd. ab, wäscht zunächst mit neuen Mengen des Natriumkobaltreaktivs, dann mit 80%ig. A., trocknet den Nd. bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, zers. sodann entweder den ganzen Nd. bei 300° in der Porzellanschale und behandelt den Filterrückstand wiederholt mit HCl, oder aber verarbeitet nur einen Teil des Nd. in dieser Weise. Man behandelt alsdann mit einigen ccm 30%ig. Perchlorsäure, verjagt die überschüssige freie S., nimmt den Rückstand wiederholt mit absolutem A. auf und wäscht den darin unl. Teil nach dem Abfiltrieren mit absolutem A. bis zur neutralen Rk., trocknet bei 110° u. wägt. Ganz ebenso wie $KClO_4$ verhielten sich $RbClO_4$ und $CsClO_4$, doch muſs bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Auch Gemische von K, Rb und Cs lassen sich nach dem GILBERTschen Verf. bestimmen, indem man die genannten Perchlorate z. B. in Chloride verwandelt und in ihnen das Chlor bestimmt. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 189—201. 10/11. 1903. [Dezember 1902.] Rom. Chem.-pharmazeut. Univ. Inst.)

ROTH-Breslau.

C. v. Knorre, *Über die Trennung des Chroms von Eisen und Aluminium.* Nach einer Zusammenstellung von Arbeiten, die eine Verwendung der Persulfate in der Analyse betreffen, berichtet Vf. über seine Verss., Ammoniumpersulfat zur Trennung des Chroms von Fe u. Al zu verwerten. Das Ammoniumpersulfat ist besser brauchbar als Kaliumpersulfat, weil es einmal leichter l. ist, dann aber die gefällten Hydroxyde hartnäckig Kalium festhalten. Das käufliche Ammoniumpersulfat ist vor Verwendung zu reinigen. Es enthält stets PbO_2, $PbSO_4$, ferner Bleipersulfat und Arsensäure, ferner Chloride u. Calcium. Spuren von Chloriden sind nicht schädlich. Zur Reinigung löst man das Ammoniumpersulfat unter Zusatz von Ferriammoniumsulfat in W., fällt durch NH_3 u. verwendet die filtrierte Lsg. Zur Befreiung von Chloriden versetzt man die bei 50—60° gesättigte Lsg. mit etwas Ammoniumcarbonat, filtriert noch W. ab, läſst das Filtrat ruhig stehen und saugt die ausgeschiedenen Kristalle nach einiger Zeit möglichst trocken ab.

Zur Oxydation von 1 Teil Cr_2O_3 sind theoretisch rund 4,5 Teile Ammoniumpersulfat nötig, man verwendet aber die 2—3fache Menge, säuert mit so viel verd. H_2SO_4 an, daſs die Ausscheidung von basischem Ferrisulfat bei Siedehitze vermieden wird, verdünnt auf etwa 300 ccm u. kocht 6—10 Minuten lebhaft. Gröſsere Mengen von Anfang an vorhandener H_2SO_4 sind entsprechend durch NH_3 abzusättigen. Nach Abkühlung auf etwa 50° gibt man noch die Hälfte der erst genommenen Menge Persulfat zu, ferner 20 ccm verd. H_2SO_4 D. 1,16—1,18, verd. auf 300 ccm u. kocht 15—20 Minuten lang, kühlt ab, macht ammoniakalisch u. filtriert $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ab. Den ausgewaschenen Nd. löst man in H_2SO_4, oxydiert, wenn er grünlich war, noch mit etwas Ferrisulfat und wiederholt die Fällung. Im Filtrate reduziert man die Chromsäure durch Na-Disulfit und fällt Cr als Hydroxyd. Überschüssige SO_2 ist zu verjagen. Ein Zusatz von Silbernitrat beschleunigt die Oxydation des Chroms sehr erheblich.

Mit einer für die meisten Zwecke ausreichenden Genauigkeit kann man die aus dem Chromoxyd durch Oxydation mit Persulfat gebildete Chromsäure maſsanalytisch bestimmen, nach der Gleichung:

$$6FeSO_4 + 2CrO_3 + 6H_2SO_4 = 3Fe_2S_3O_{12} + Cr_2S_3O_{12} + 6H_2O,$$

indem man den Überschuſs einer zugesetzten Menge $FeSO_4$ durch $KMnO_4$ ermittelt. Ferri- und Kupfersalze stören nicht, das überschüssige Persulfat ist aber vorher vollständig zu entfernen. Durch Zusatz von Mangansulfat gelingt die vollständige Entfernung des Persulfats nicht. Fe, Cr u. Mn lassen sich nunmehr nebeneinander titrimetisch bestimmen. In einem Teile der Lsg. wird Fe nach Reduktion mit $KMnO_4$ titriert, in einem anderen Cr durch Persulfat oxydiert, der Nd. von MnO_2-Hydrat abfiltiert, in titrierter Ferrosulfatlsg. gel. und der Überschuſs der letzteren mit $KMnO_4$ ermittelt, schlieſslich wird die Chromsäure wie mitgeteilt titriert.

Zu seiner Ber. Dtsch. chem Ges. **20**. 289 veröffentlichten Trennungsmethode von Fe und Cr durch Nitroso-β-naphtol bemerkt Vf., daſs die Fällung unbedingt in der Kälte stattfinden muſs. Denn bei Erhitzung fällt trotz Säurezusatzes Chromnitrosonaphtol mit aus. Im Filtrate lieſse sich das Cr durch Fällung mit NH_3 bestimmen. Es scheint aber, als würde ein kleiner Teil des Cr_2O_3 durch die Einw. des überschüssigen Nitrosonaphtols zu CrO_3 oxydiert. Der Fällung muſs daher eine Reduktion des CrO_3 durch SO_2 vorhergehen. Im allgemeinen ist es daher vorzuziehen, in einem aliquoten Teil nur das Fe durch Nitrosonaphtol, in einem zweiten Fe u. Cr zusammen durch NH_3 zu fällen. Die Trennung ist einfach und sehr genau. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1097—1107. 17/11. [Okt.] 1903. Charlottenburg.) Woy.

Hollard u. Bertiaux, *Einfluſs der Gase auf die Trennung der Metalle durch Elektrolyse: Trennung des Nickels und Zinks.* Nach der kürzlich (Bull. Soc. Chim, Paris [3] **29**. 116; C. **1903**. I. 600) von Hollard angegebenen Methode zur Trennung des Ni und Zn läſst sich nach erfolgter Abscheidung des Ni eine Best. des im Bade zurückgebliebenen Zn wegen der Ggw. der l. Zinkanode nicht ausführen. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man eine Platinanode verwendet und die Entw. von O durch Benutzung einer SO_2-Lsg. als Badfl., die sich auf Kosten dieses O oxydiert, verhindert. Ni u. Zn in Form ihrer Sulfate löst man mit 10 g Ammoniumsulfat u. 5 g $MgSO_4$ in 5 ccm gesättigter SO_2-Lsg. u. 25 ccm Ammoniak (D. 0,924), verdünnt die Lsg. auf 300 ccm u. elektrolysiert sie bei 90° mit einem Strom von 0,1 Amp. Nach längstens 4 Stunden ist alles Ni ausgefällt, wenn die Ni-Menge 0,25 g nicht überschreitet; man setzt die Elektrolyse, wenn die Prüfung mit Schwefelammonium die Abwesenheit von Ni in der Fl. ergeben hat, noch eine Stunde fort und nimmt dann die Kathode aus dem Bade heraus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 853—55. [23/11.* 1903.].) Düsterbehn.

Paul Planès, *Kolorimetrische Bestimmung des Wismuts.* Bei Ggw. von Glycerin fällt auf Zusatz von Jodkalium zu Wismutlsg. BiJ_3 nicht heraus, sondern dieses bleibt in Lsg. und färbt je nach seinem Gehalte die letztere mehr oder weniger intensiv orange; das Glycerin verhindert gleichzeitig die Dissociation der Wismutlsgg. durch W. — Als Vergleichslsg. wird aus selbstbereitetem, reinem basischen Witmutnitrat das Metall reduziert und 1 g derselben in 3 ccm offiz. HNO_3 u. 2,8 ccm W. gel.; die Lsg. wird auf 100 ccm mit Glycerin ergänzt. Die angewandte Kaliumjodidlsg. ist eine 5%ige (in Glycerin). Soll ein Subnitrat des Handels geprüft werden, so wendet man 1,45 g davon an, welches man ebenfalls in Glycerin löst. In einen Cylinder, der die 50 ccm Marke enthält, bringt man 10 ccm der Vergleichswismutlsg. u. 10 ccm. KJ, die man mit gleichen Teilen 30 grd. Glycerin u. dest. W. auf 50 ccm auffüllt, in einen zweiten 10 ccm der Lsg. des zu untersuchenden

Wismutsalzes in gleichen Teilen HNO_3 und destilliertem W., 10 ccm Glycerin von 30°, 10 ccm der KJ-Lsg. und füllt wie oben auf 50 ccm auf. Dann werden beide Lösungen, wie üblich, entweder in einem DUBOSCschen Kolorimeter oder nach der Verdünnungsmethode miteinander verglichen. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 385—89. 1/11. 1903.) PROSKAUER.

G. Meillère, *Über zwei Farbenreaktionen des Yohimbins.* Yohimbin liefert mit Rohrzucker und H_2SO_4 ähnliche Färbungen, wie die Gallensäuren mit den gleichen Reagenzien. Um die Rk. recht empfindlich zu machen, soll man das Alkaloid in verd. H_2SO_4 l., dann eine Spur Zucker zusetzen (Saccharose, Glucose oder Furfurol) und auf dem Wasserbade erhitzen, bis die weinrote Farbe sich entwickelt hat. Nach dem Erkalten prüft man die Färbung mittels des Spektroskops, wobei sich ein breites Absorptionsband im Blau zeigt. — Mit HNO_3 eingedampft, entsteht ein gelber, bitterer Rückstand, der mit NH_3 eine braunrote Farbe annimmt. (J. Pharm. Chim. [6.] **18**. 385.) PROSKAUER.

Utz, *Über zwei Farbenreaktionen des Yohimbins.* Die von MEILLÈRE (s. vorstehendes Ref.) angegebene Rk. mit Rohrzucker (Glucose, Furfurol) und H_2SO_4 ist für Yohimbin nicht charakteristisch und kann zu dessen Identifizierung nicht benutzt werden, weil einmal beim Erwärmen von Saccharose, Glucose oder Furfurol mit SS. allein schon rote bis violette Färbungen entstehen können; dann kommt die Rk. nicht nur dem Yohimbin und den Gallensäuren zu, sondern auch dem Sesamöl und wahrscheinlich noch einer ganzen Reihe von organischen Körpern, vielleicht aufserdem noch den Glykosiden. (Apoth.-Ztg. **18**. 816—17. 21/11. 1903. (Würzburg.) PROSKAUER.

Utz, *Über die Verwendung von Phenolphtalin zum Nachweise einer Erhitzung der Milch.* Schon KASTLE und SHEDD haben (Amer. Chem. J. **26**. 526; C. **1902**. I. 489) Phenolphtalin, das durch Reduktion von Phenolphtaleïn mit Zinkstaub in alkalischer Lösung entstehende Produkt, als Reagens auf Oxydasen verwendet. MEYER hat (Münch. med. Wchschr. **50**. 1492) die alkalische Phenolphtalinlösung als für den Nachweis von Blut geeignet bezeichnet. Verfasser hat nun geprüft, ob sie sich auch zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch eignet. Die natronalkal. Phenolphtalinlsg. gibt weder mit 0,1%ig., noch mit 30%ig. H_2O_2 in der Kälte eine Rk. Bei Erwärmung auf 40—50° tritt jedoch starke Rötung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet u. beliebig oft wieder hervorgerufen werden kann. Rohe, unerhitzte Milch gibt in der Kälte mit dem Reagens keine Rk., so dafs dieses nicht zur Unterscheidung verwendbar ist. Beim Erhitzen mit dem Reagens geben rohe wie gekochte Milch eine gleiche Rötung, die aber bestehen bleibt. (Milch-Ztg. **32**. 722. 14/11. 1903. Würzburg.) WOY.

Lahache, *Über gereinigte Kokosnufsbutter.* Das Kokosnufsöl oder die gereinigte Kokosbutter mischt sich schwerer mit Kuhbutter als das rohe Coprahöl; erst nach und nach l. sie sich in der Kuhbutter auf und verliert ihre kristallinische Form bei gewöhnlicher Temperatur. Mkr. kann man in einer Mischung von 3 Tln. Kuhbutter mit 1 Tl. ger. Kokosbutter die charakteristischen Nädelchen der Laurostearine wahrnehmen. Löst man ein solches Gemenge im offizinellen Ä. u. prüft den nach dem Verdampfen des Ä. verbleibenden Rückstand mkr., so erkennt man deutlich die Sphärokristalle, welche durch die Vereinigung von Margarine der Kuhbutter mit den Laurinen der gereinigten Kokosbutter entstanden sind, und die sich von den Sphärokristallen der Kuhbutter durch die langgestreckten glänzenden Nädelchen unterscheiden, welche nicht bogenförmig, sondern gerade und starr erscheinen. Aus reiner Kuhbutter erhält man nur Bilder von unregelmäfsigen Fettkügelchen; ge-

schmolzene Butter liefert beim Erstarren kleine strahlenförmige Kristalle oder gekrümmte Sphärokristalle. — Bei Einverleibung von gereinigter Kokosbutter in Naturbutter in Menge von 1 : 5 sieht man viel längere Büscheln, als sie sich unter Einfluſs der Laurostearine zu erkennen geben. Chemisch sind beide Fettarten leicht zu unterscheiden; selbst Gemische derselben sind mitunter festzustellen: 1. durch die Aciditāt. Die gereinigte Kokosbutter besitzt eine solche nicht u. kann sich, ohne sauer zu werden, lange Zeit halten, wogegen Butter deutlich sauer reagiert und mit der Zeit an Aciditāt zunimmt. Die frische Butter besitzt eine Aciditāt, die einer Menge von 0,25—0,28% H_2SO_4 entspricht; ein Gemenge von gereinigter Kokosbutter mit frischer Kuhbutter von 1 : 4 oder 1 : 5 würde die Aciditāt auf 0,20—0,22% herabdrücken; — 2. durch die Abwesenheit von flüchtigen SS. in der gereinigten Kokosbutter, die den Gehalt des Gemisches mit Butter niedriger gestalten würde, als er sich in reiner Butter findet. — Eine Fälschung der Butter mit ungereinigter Kokosbutter verrāt sich auch schon durch den beim Erhitzen entwickelnden Geruch (in Ggw. von A. und H_2SO_4). Am sichersten bleibt die mkr. Unters. — Behandeln des zu untersuchenden Fettes mit Kalkwasser in der Kälte hat auf die mkr. Unterscheidung einen günstigen Einfluſs, indem dabei die kristallinische Struktur deutlicher hervortritt. Um bei der Entdeckung dieser Verfälschung vor Irrtümern bewahrt zu sein, dürfen die Kühe nicht mit Coprahkuchen gefüttert sein. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 338—44. 15/10. 1903.) PROSKAUER.

Em. Dufau, *Über den Nachweis von Eiweiſs im Harn.* Im Anschluſs an seine frühere Mitteilung (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 253; C. **1903**. II. 1263) bespricht Vf. die Schwierigkeit, das durch Eg. ausgeschiedene Mucin mittels Filtrieren von der Fl. zu trennen. Die Probe von HELLER läſst zwar schon aus der äuſseren Form des Nd. erkennen, ob dieser „Albumin" ist, oder nicht, aber sicher ist dieselbe keinesfalls. Die Kochprobe kann beim Aufserachtlassen zahlreicher Vorsichtsmaſsregeln zu Irrtümern führen. Am sichersten ist die Probe mit einer Lsg. von 250 g Natriumcitrat, 50 g 90%igem A. in 1 l W. Der zu untersuchende Harn muſs sauer sein; man setzt ihm obige Lsg. im Verhāltnis 1 : 10 hinzu und erhitzt. Hierbei hat man die Ausscheidung von Erdphosphaten nicht mehr zu befürchten. Als Kontrolle wendet man noch die HELLERsche Probe an. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 389—92. 1/11. [7/10.*]1903. Pharm. Ges. Paris.) PROSKAUER.

P. Kley, *Analyse der Alkaloide.* Vf. hat eine rasche u. zuverlässige Methode ausgearbeitet, welche erlaubt, mit Hilfe des Polarisationsmikroskops die verschiedenen Alkaloide auf Grund ihrer Brechungsindizes zu identifizieren. Auf die Einzelheiten des Verf. kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, nur sei erwähnt, daſs mit parallelem Licht gearbeitet wird, und daſs möglichst kleine Kristāllchen, die gewissermaſsen als Sammellinsen wirken, auf dem Objektträger mit Fll. verschiedener Brechbarkeit zusammengebracht werden. Bei Verschiebung des Rohres wird an gewissen Lichterscheinungen erkannt, ob die Fl. stärker oder schwächer brechend ist, worauf eine neue Fl. angewendet wird, und so fort, bis bei Gleichheit des Index die Konturen des Kristalls unter Auftreten von Ringen bestimmter Färbung verschwinden. Die angewandten Fll. dürfen keine hohe Dispersion besitzen. Durch Beobachtung der Auslöschungserscheinungen wurden bestimmte Zahlen erhalten, welche die einzelnen Alkaloide charakterisieren, ohne daſs Kristallform, Winkel der beiden optischen Achsen u. s. w. bestimmt zu werden brauchen.

Vf. stellt die Beobachtungen zusammen, die an folgenden Alkaloiden gemacht wurden: *Alkaloide* von *Strychnos*, von *Opium*, von der *Chinarinde* (nebst Sulfaten); *Cocain*, *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Hydrastin*, *Berberin*, *Cytisin*, *Physostigmin*, *Sparteïn*-

sulfat, *Akonitin*, *Delphinin*, *Veratrin*, *Cantharidin*, *Piperin*, *Kaffein*, *Theobromin*. Durch graphische Darst. der Resultate erhält man ein rechteckiges Feld, in welchem die einzelnen Alkaloide durch bestimmte Punkte gekennzeichnet sind; die Diagonale trennt die positiven und negativen Kristalle; die Entfernung von ihr gibt die Intensität der Doppelbrechung an. Nur wenige Alkaloide fallen bei dieser Darst. zusammen, und zwar gerade solche, die durch andere Mittel leicht nebeneinander nachzuweisen sind, während andererseits schwer auseinanderzuhaltende Alkaloide (z. B. Strychnin und Brucin) weit voneinander entfernt liegen. — Um brauchbare Resultate zu erhalten, mußten die käuflichen Prodd., die vielfach schlecht kristallisiert und unrein waren, umkristallisiert werden. — Betreffs der Fülle einzelner wichtiger Angaben über die Alkaloide sei auf das Original verwiesen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 367—84. 10/11. 1903. Delft. Lab. f. Mikrochemie.) MITTASCH.

G. Bredemann, *Untersuchungen über den Gehalt des Semen Colchici und des Bulbus Colchici an Alkaloiden und über zweckmäßige Methoden zur Bestimmung dieses Alkaloidgehalts*. Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur stellt Vf. zunächst fest, daß die Samen u. Zwiebeln am besten durch Perkolation mittels 60%ig. A. ausgezogen werden (auf 1 Tl. Droge 10 Tle. Perkolat), u. daß die grob gepulverten Samen anscheinend besser erschöpft werden, als die ganzen. Von den bis jetzt zur Best. des Alkaloidgehalts der Colchicumsamen und -zwiebeln vorgeschlagenen Verff. ist nach den Erfahrungen des Vfs. das von J. KATZ (Pharm. Centr.-H. **42**. 289) ausgearbeitete das beste und allein brauchbare. Man verfährt nach einer vom Vf. vorgenommenen Abänderung wie folgt: 50 g des alkoh. Auszuges dampft man auf 20 g ein, setzt 0,5 g festes Paraffin und 20 g W. zu, erwärmt weiter bis zum Schmelzen des Paraffins und völligem Verschwinden des A., filtriert die auf 10—15 g eingeengte Fl. nach dem Erkalten durch ein genäßtes Filter ab, schm. den Paraffinkuchen mit 10 g W. und 1 g Essigsäure auf dem Wasserbade, filtriert die Fl. nach dem Erkalten durch das gleiche Filter u. wäscht letzteres, sowie den Paraffinkuchen und die Schale mit W. nach. Die vereinigten Filtrate sättigt man mit NaCl und schüttelt sie zuerst mit 20, darauf so oft mit je 10 ccm Chlf. aus, bis einige Tropfen der wss. Fl. mit $^1/_{20}$-n.-Jodjodkaliumlsg. an der Berührungsstelle der beiden Schichten kaum noch eine minimale Trübung hervorrufen. Die Chlf.-Lsg. filtriert man durch ein kleines, mit Chlf. getränktes Filter, verdunstet das Chlf., löst den Rückstand zur Spaltung des Chlf.-Colchicins in wenig W., filtriert wenn nötig, verdunstet das W. u. trocknet das Colchicin über H_2SO_4. — Die bisher vorgeschlagenen titrimetrischen Methoden sind unbrauchbar.

Gefunden wurde an Colchicin in Samen: 0,0456—0,1340% (7 Proben), in Zwiebeln: 0,0320—0,0620% (4 Proben), in Tinkturen: 0,0520—0,0720% (4 Proben), in Vinum colchici: 0,1340 und 0,1400%, in Acetum colchici: 0,0520%, in Oxymel colchici: 0,0020%, in frischen Blüten: 0,600%, in trocknen Blüten: 1,8180%, in frischen Zwiebeln: 0,1945%, in frischen, unreifen Samen: 0,0300%. (Apoth.-Ztg. **18**. 817—18. 21/11. 828—29. 25/11. 840—41. 28/11. 1903.) DÜSTERBEHN.

Ed. Hirschsohn, *Die Unterscheidung des künstlichen Terpentins von natürlichem Terpentin*. Die Säure- und Esterzahlen sind ihrer großen Schwankungen wegen zur Erkennung einer Vermengung der verschiedenen Terpentine nicht sehr geeignet. Reine Kunstterpentine lassen sich durch ihre unvollkommene Löslichkeit in Eg. u. 90- u. 97%ig. A. als solche erkennen. Zur Unterscheidung des Kunstterpentins vom gewöhnlichen und Lärchenterpentin sind die vom Vf. bereits früher zum Nachweis des gewöhnlichen Terpentins in Lärchenterpentin (Pharm. Z. f. Rußland **28**. 561; C. **89**. II. 705) benutzten Proben mit offizineller Ammoniakfl. und 80%ig. A. brauchbar. Lärchenterpentin verteilt sich bei der Behandlung mit 5 Tln. Ammoniakfl.

nicht u. gibt im Wasserbade eine Milch; mit 3 Tln. 80%ig. A. entsteht eine fast klare Lsg. Gewöhnliches Terpentin zergeht mit 5 Tln. NH_3 leicht zu einer milchartigen Mischung, die bald gallertig u. im Wasserbade klar wird; bei der Behandlung mit 3 Tln. 80%ig. A. scheiden sich grofse Mengen ab, im Wasserbade wird die Mischung klar. Kunstterpentin endlich verteilt sich mit 5 Tln. NH_3, wird im Wasserbade einen Augenblick klar, dann trübe; mit 3 Tln. 80%ig. A. entsteht eine trübe Lsg. u. Ausscheidung, im Wasserbade desgleichen.

Zum Nachweis einer Vermischung des gewöhnlichen und Lärchenterpentins mit Kunstterpentin kann 80%ig. A. verwendet werden. Man löst in einem Reagensglase 1 g des zu prüfenden Terpentins durch Rühren in 3 g 80%ig. A. Ist die Lsg. trübe, u. scheidet sich ein Teil aus, so können mindestens 10% Kunstterpentin oder 30% gwöhnlicher Terpentin zugegen sein. Welcher von beiden vorliegt, kann durch die Ammoniakprobe erkannt werden. Bei Ggw. von 20—30% gewöhnlichem Terpentin verteilt sich die Terpentinprobe leicht und wird im Wasserbade klar, während bei Ggw. von Kunstterpentin sich die Probe wie reiner Lärchenterpentin verhält. Liegt eine Verfälschung des gewöhnlichen Terpentins mit Kunstterpentin vor, so wird die Mischung mit 80%ig. A. im Wasserbade nicht klar, sondern es bilden sich, je nach der Menge des Verfälschungsmittels, gröfsere oder geringere ölige Ausscheidungen, so dafs auf diese Weise noch 10% Kunstterpentin nachgewiesen werden können. (Pharm. Centr.-H. **44**. 825—28. 26/11. 1903.) DÜSTERBEHN.

Ed. Hirschsohn, *Über die Verfälschung des Birkenteers.* Birkenteer von sehr niedriger D. (0,910—0,920), welche sowohl durch die Kupferacetat-, als auch durch die Furfurolprobe (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 657; C. **93**. II. 1068) einen Gehalt von Tannenteer zu erkennen gaben, waren, wie die nähere Unters. ergab, aufserdem mit Rohnaphta oder Naphtarückstand, dem sog. Massut, verfälscht. Derartig verfälschte Birkenteere lassen sich aufser durch die niedrige D. auch dadurch erkennen, dafs sie in Aceton nur unter Ausscheidung einer öligen M. l. sind, während reiner Birkenteer sich in diesem Lösungsmittel völlig löst. (Pharm. Centr.-H. **44**. 845—46. 3/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Otto Mühlhaeuser, *Über die progressive Magerung der Tone mit Chamottesand.* (Forts. von Z. f. angew. Ch. **16**. 1055; C. **1903**. II. 1349.) Je mehr Magermittel man einem Tone einbindet, desto weniger Wasser genügt zur Überführung der Masse in den formrechten Zustand, desto weniger Wasser hat dieselbe beim Trocknen abzugeben, desto weniger schrumpft ein daraus geformter Stein ein. Beim Verglühen, d. h. beim Austreiben des chemisch gebundenen W. aus der Tonsubstanz nimmt weder das Raumgewicht, noch die Porosität entsprechend dem Gehalte der MM. an Magermittel zu, bezw. ab. Es ist vielmehr sowohl das Raumgewicht als auch die Porosität beim stark wie beim schwach gemagerten Stein ungefähr gleich grofs. Beim Brennen bei höheren Temperaturen beeinflufst die vermehrte Menge des Magermittels sowohl die Porosität, als auch das Raumgewicht der Steine im Verhältnis zum Versatz. Das Magermittel bestimmt die Schrumpfleistung derart, dafs stark gemagerte MM. beim Trocknen relativ mehr schwinden, als beim Brennen, während schwach gemagerte MM., bezw. reiner Ton sich in dieser Hinsicht gerade umgekehrt verhalten. Mit der fortschreitenden Magerung eines Tones nimmt die Wasserdurchlässigkeit zu. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1107—10. 17/11. 1903.) WOY.

F. J. Schwab und **I. Baum**, *Elektrolytische Kupferraffination.* Die Unters. befafst sich mit den verschiedenen Bedingungen, welche die Rentabilität des elektrolytischen Verf. in der Technik bedingen. In einer grofsen Zahl Verss. wurde der Einfluſs von Temperatur, Stromdichte u. Zus. der Lsg. auf die Stromausbeute, sowie ferner der Wärmeverlust durch Strahlung untersucht. Die Resultate, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Allgemein geht hervor, dafs je nach der Temperatur die günstigste Stromdichte verschieden ist. Bei 90° zu arbeiten, ist unzweckmäfsig wegen der Notwendigkeit starker Wärmezuführung und der raschen Verschlechterung der Lsg. Die 20°-Kurve zeigt ein Minimum der Kosten bei mittlerer Stromdichte (2,35), die 30°-Kurve ein solches (tiefer liegendes) bei 2,5 Amp./qdm. Bei 70° nehmen die Kosten mit Steigerung der Stromdichte stark ab. Vff. gelangen zu dem Resultat, dafs das Cu am besten zu raffinieren ist in bedeckten Trögen, mit einer Stromdichte von $3^1/_2$—$3^3/_4$ Amp./qdm und bei 70°. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 493—531. Okt. [Juni] 1903. Cornell Univ.) MITTASCH.

J. Lewkowitsch, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses.* Erwiderung auf die Abhandlung von BALBIANO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1571; C. **1903**. II. 225). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3766—68. 21/11. [5/11.] 1903.) HÖNIGSBERGER.

A. und **L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Über die Zusammensetzung der durch Chromsalze unlöslich gemachten Gelatine und über die Theorie der Belichtung der mit Metallchromaten versetzten Gelatine.* Bekanntlich macht ein Zusatz von Chromalaun zu einer wss. Lsg. von Gelatine letztere unl. Ebenso wird trockne Gelatine durch Eintauchen in eine Chromalaunlsg. in W. unl. Gelatine gleicht in dieser Beziehung dem Verhalten der tierischen Haut bei der Chromgerberei. Von den Salzen des Chromoxyds wurden das Sulfat, Sulfit, Nitrat, Chlorür, Fluorür, Acetat, Formiat, Citrat, Laktat und Tartrat geprüft. Sie machen alle Gelatine unl., aber um so vollkommener, je weniger sauer sie sind, während freies Alkali die unl. gemachte Gelatine sofort wieder in Lsg. bringt. Das basische Chromoxydsulfat nach RECOURA, $Cr_2(SO_4)_3$, macht Gelatine sehr gut unl. Ebenso ist die Wirkung eine sehr gute, wenn man zu einer bestimmten Menge Chromalaun eine berechnete Menge NH_3 zugibt, so dafs also Chromoxydhydrat ausgeschieden wird. Das Chrom wird anscheinend von der Gelatine direkt aufgenommen und ist aus ihr durch W. nicht auswaschbar, während die S. des angewandten Chromsalzes entfernt wird. Bei gut unl. gemachter Gelatine werden auf 100 Teile Gelatine 3,3—3,5 Teile Cr_2O_3 aufgenommen. Für die Beständigkeit der unl. gemachten Gelatine gegenüber sd. W. ist es von Vorteil, die S. so weit wie möglich auszuwaschen oder genau zu neutralisieren. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 443—49. Novbr. 1903. Lyon; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1077—88.) WOY.

Pietro de Micheli, *Einige Beobachtungen über den Einfluſs der Mercerisation auf Oxyzellulose.* Der Vf. hat beobachtet, dafs *Baumwolle*, welche erst nach dem Bleichen *mercerisiert* wurde, ganz anders ausfällt als Rohbaumwolle, welche ausgekocht und dann in üblicher Weise mercerisiert wird. Gebleichte Baumwolle wird beim Mercerisieren hart und steif. Nach den Verss. des Vfs. ist diese Erscheinung auf die durch Chlorkalk bewirkte B. von Oxyzellulose auf der Oberfläche der Baumwolle zurückzuführen.

Der Vf. teilt ferner Versuche mit, welche die Einwirkung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Chlorzinklösung auf Baumwolle betreffen. Danach ist es möglich, Baumwolle, welche durch starkes Chloren oder Säuern geschwächt wurde, durch Behandlung mit Chlorzinklösung wieder in ihrer Festigkeit zu verbessern.

(Z. f. Farben- und Textilchemie **2**. 437—38. 15/11. 1903. Aarau. Färberei von ALFRED WYSER.) PRAGER.

R. Gnehm, *Zur Fleckenbildung auf Seidenstoffen.* (Vgl. C. **1903**. II. 533.) Die Verss. des Vfs. zur künstlichen Erzeugung von „Flecken" auf zinnphosphatsilikatchargierter *Seide* mittels *Kochsalz* hatten nach $^1/_2$-jährigem Aufbewahren noch kein positives Resultat ergeben. Bei noch längerem Lagern (8—9 Monaten) ist nun aber, wie der Vf. mitteilt, die Fleckenbildung eingetreten; die mit Kochsalzlsg. (2—15%ig.) betupften Stellen zeigen jetzt ganz den Charakter der Lagerflecke. Das in der früheren Mitteilung des Vfs. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 94; C. **1903**. I. 901) erwähnte Muster, auf welchem SISLEY in Lyon mittels 15%iger NaCl-Lsg. innerhalb 4 Wochen Fleckenbildung hervorgerufen hatte, und welches der Vf. am 3. Dezember 1902 in Zürich mit 15%iger NaCl-Lsg., 10%iger $MgCl_2$-Lsg., 10%iger $MgSO_4$-Lsg. betupft hatte, zeigte erst nach 9 Monaten an der NaCl-Stelle deutliche Braunfärbung, nach 10 Monaten an der $MgCl_2$-Stelle schwache Bräunung, die $MgSO_4$-Stelle ist unverändert geblieben. Die Verss. des Vfs. haben zu folgenden Schlufsfolgerungen bezüglich der Fleckenbildung geführt: 1. Der menschliche Schweifs ist imstande, auf Seide Flecke zu erzeugen und das Mürbewerden zu veranlassen. 2. Die gleiche Wirkung rufen — wie SISLEY zuerst nachwies — NaCl und andere Metallchloride hervor. Da der Schweifs NaCl enthält, wird dessen verderblicher Einfluſs wohl auf jenen Bestandteil zurückzuführen sein. 3. Die Wirkungsdauer bis zur sichtbaren Verfärbung kann je nach dem Lagerorte innerhalb weiter Grenzen variieren. Ohne Zweifel ist die Beschaffenheit der Atmosphäre und der Jahreszeit von Einfluſs. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 453—55. 1/12. [18/10.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

J. Gordon Parker und **F. Austyn Blockey**, *Ein Vergleich des Gerbwertes verschiedener Myrobalanensorten.* Als Myrobalanen kommen die getrockneten Früchte verschiedener Spezies der indischen Terminalia in den Handel, hauptsächlich von T. chebula. Auch von derselben Baumart werden die Prodd. sehr verschieden und oft gerade entgegengesetzt bewertet. Meist gelten dunklere Früchte für wertvoller als hellere Sorten. Vff. haben deshalb 11 Marktsorten von Myrobalanen einer vergleichenden Unters. unterzogen. Für 12% Wassergehalt berechnet, betrug der Gehalt an Tannin 27,3—38,4%, an Nichttannin 9,5—16,1%, an Unl. 33,5—47,0%. Die Ausbeute an ungewaschenem Leder war 137—187%, an gewaschenem 113 bis 157%. Bhimleymyrobalanen hatten das gröfste Säurebildungsvermögen, sie lieferten das best gefärbte Leder u. enthielten am meisten Gerbstoff. Die Sorten Jubblepore und Vingorlas lieferten die höchsten Mengen Ellagsäure. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1181—84. 16/11. [23/10.*] 1903. Bermondsey. HEROLDs Inst.) WOY.

J. Gordon Parker und **Frank Leech**, *Ein Vergleich des Gerbwertes von griechischer und Smyrnavalonia und der Werte ihrer Becher und Schuppen.* Auf 12% Wassergehalt berechnet hatte Smyrnavalonia 32,4% Tannin, 12,5% Nichttannin, 43,1% Unl., deren Becher entsprechend 31,0—12,8—44,1%, deren Schuppen 43,6—14,5—29,9%. Griechische Valonia hatte entsprechend 32,1—13,0—43,0%, deren Becher 27,4—12,9—47,7%, deren Schuppen 41,0—14,0—33,0%. Die Ausbeute an ungewaschenem Leder war mit Smyrnavalonia 201, mit deren Becher 239, deren Schuppen 222%, an ausgewaschenem Leder ebenso 180—165—189%. Bei griechischer Valonia ebenso ungewaschen 228—220—208% u. gewaschen 166—169—173% Smyrna gab die höchste Ausbeute an Ellagsäure, säuerte aber weniger als griechische Valonia. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1184—86. 16/11. [23/10.*] 1903. Bermondsey. HEROLDs Inst.) WOY.

Chas. Lamb, *Ameisensäure in der Lederfärberei.* Beim Färben des Leders mit sauren Farbstoffen, sowie bei der Vorbehandlung desselben wird gewöhnlich Schwefelsäure verwendet. Erfahrungsgemäfs wird hierdurch das in der Buchbinderei verwendete Leder in seiner Haltbarkeit beeinträchtigt. Nach den Verss. des Vfs. empfiehlt sich die Verwendung der *Ameisensäure* an Stelle der Schwefelsäure beim Färben des Leders mit sauren Farbstoffen. Man braucht etwa doppelt so viel Ameisensäure als Schwefelsäure, um das Maximum der Färbung zu erzielen. Eine Schädigung des Leders findet hierbei nicht statt. Verss. mit Essigsäure und Milchsäure gaben kein brauchbares Resultat.

Die Behandlung des Leders mit verd. Schwefelsäure vor dem Färben bezweckt die Entfernung von Rostflecken und möglichste Entfärbung. Hier hat sich weder Ameisensäure, noch Essig-, Milch-, Wein- oder Citronensäure statt der Schwefelsäure als verwendbar erwiesen; Oxalsäure und Salzsäure sind ebenso wirksam wie Schwefelsäure, wirken aber auch auf das Leder schädlich ein. (Collegium **1903**. 343—44. [21/11.] 351—52. [28/11. 1903.] Herolds Institute.) Prager.

J. T. Wood, *Wissenschaft und Gerberei.* (*Vortrag, gehalten in der Sektion Nottingham der Society of Chemical Industry*). Die in den letzten acht Jahren auf den verschiedenen Gebieten der *Gerberei* erzielten Fortschritte, sowie die auf diesem Gebiete erschienenen wissenschaftlichen Unterss. werden kurz besprochen. (Collegium **1903**. 345—51. 28/11. [23/10.] 1903.) Prager.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12 o. Nr. 147839 vom 22/10. 1901. [30/12. 1903].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon durch Kondensation von Citral mit Aceton unter Ausschluſs von Wasser.* Als Kondensationsmittel werden Alkaliamide verwendet. Die Ausbeute an *Pseudojonon* ist erheblich besser als bei den bekannten Verff. zur Kondensation von Citral mit Aceton in Ggw. von W.

Kl. 12 q. Nr. 147552 vom 5/9. 1902. [28/11. 1903].

Hugo Weil, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Sulfaminsäuren (bezw. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester.* Während bei Einw. schwefligsaurer Salze auf Nitroderivate aromatischer Carbonsäuren (Pat. 109487. 123115 und brit. Pat. 2468/1899 (vergl. C. **1900**. II. 408 und **1901**. II. 716) lediglich die entsprechenden kernsubstituierten Sulfoderivate der Aminosäuren erhalten werden, entstehen nun bei Anw. von Estern der Nitrocarbonsäuren an Stelle der freien SS. unter der Einw. saurer Sulfite, im wesentlichen Salze der Sulfaminsäuren aromatischer Carbonsäureester. Die Rk. verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \mathrm{Ar}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{NO_2}\\ \mathrm{CO_2X}\end{matrix} + 3\,\mathrm{NaHSO_3} = \mathrm{Ar}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{N}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{SO_3Na}\end{matrix}\\ \mathrm{CO_2X}\end{matrix} + 2\,\mathrm{NaHSO_4};$$

$$\text{II.}\quad 2\,\mathrm{NaHSO_4} + 2\,\mathrm{NaHSO_3} = 2\,\mathrm{Na_2SO_4} + 2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{SO_2}.$$

(Ar = C_6H_4, C_7H_6 etc.; X = CH_3, C_2H_5 etc.)

Wendet man nur die nach Gleichung I. erforderliche Menge Bisulfit an, so

entsteht durch sekundäre Einw. des sauren Sulfats auf die Sulfaminsäure etwas Aminocarbonsäureester. Die der Gleichung II. entsprechende Menge Bisulfit kann ersetzt werden durch neutrales Sulfit oder Acetat. Gemenge von Bisulfiten und neutralen Sulfiten reduzieren, wenigstens unter gewöhnlichem Drucke, nur insoweit, als auf eine Nitrogruppe 3 Mol. Bisulfit vorhanden sind oder im Laufe des Prozesses entstehend gedacht werden können, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich wird:

$$\text{I.}\quad Y{-}NO_2 + 3\,NaHSO_3 = X{-}N{<}^{H}_{SO_3Na} + 2\,NaHSO_4;$$

$$\text{II.}\quad 2\,NaHSO_4 + 2\,Na_2SO_3 = 2\,NaHSO_3 + 2\,Na_2SO_4.$$

I. und II. ergeben addiert:

$$\text{III.}\quad Y{-}NO_2 + NaHSO_3 + 2\,Na_2SO_3 = Y{-}N{<}^{H}_{SO_3Na} + 2\,Na_2SO_4.$$

(Y= $C_6H_4{<}_{CO_2CH_3}$ und Homologe.)

In Wirklichkeit genügt aber die der Gleichung III. adäquate Menge Bisulfit nicht ganz, um die Rk. zu Ende zu führen. Die Alkalibisulfite, zu welchen auch die des Ammoniums zu rechnen sind, können ersetzt werden durch Gemenge neutraler Sulfite mit schwachen SS., wie z. B. Essigsäure oder durch die Sulfite der Erdalkali- und anderer Metalle, wie Magnesium, Zink, Mangan, sowie organische Basen unter Durchleiten von Schwefeldioxyd. Sulfierte Aminocarbonsäureester entstehen bei dieser Rk. nur in untergeordneter Menge.

Die Alkalisalze der *Carbonsäureestersulfaminsäuren* sind durchweg vortrefflich kristallisierende Substanzen; sie werden aus der wss. Lsg. durch Kochsalz abgeschieden. In h., 95%ig. A. sind sie ll. und kristallisieren in der Kälte sehr vollkommen aus. Die im Exsikkator getrockneten Natriumsalze der Carbonsäureester-o- und -p-sulfaminsäuren spalten sich bei Wasserbadtemperatur in schwefelsauren und freien Aminocarbonsäureester und Glaubersalz; es ist dies eine Folge des Kristallwassergehaltes, denn auch die sonst bei dieser Temperatur beständigen Metaderivate erleiden die gleiche Spaltung beim wiederholten Anfeuchten und Eintrocknen, während andererseits z. B. das bei 55—60° vorsichtig entwässerte p-sulfaminbenzoesäureäthylestersaure Natrium dann bei 100° beständig ist. — Aus k., schwach mineralsaurer Lsg. werden durch Kochsalz keine Sulfaminsäuren der Carbonsäureester, sondern immer nur die Salze derselben abgeschieden. In der Hitze aber spalten Mineralsäuren die Sulfogruppe ab. Natronlauge verseift dagegen die Estergruppe, und zwar schon in der Kälte.

Benzoesäuremethylester-o-sulfaminsaures Natrium, aus *o-Nitrobenzoesäuremethylester;* aus Salzlsg.: kleine kristallin. Ausscheidung; aus 95%ig. A.: gut ausgebildete Nadelbüschel. F. 168° (unkorr.).

Benzoesäureäthylester-o-sulfaminsaures Natrium, aus *o-Nitrobenzoesäureäthylester;* aus Salzlsg.: verfilzte Nadeln; aus 95%ig. A.: feines Kristallpulver; sintert von 90° ab; bei 110° plötzliches Zusammenschmelzen unter Aufsieden.

Benzoesäuremethylester-m-sulfaminsaures Natrium, analog dem vorigen; aus Salzlsg.: wohlausgebildete, derbe Nadeln, bei starker Konzentration: asbestartige, langfaserige Abscheidung; aus 95%ig. A.: rhomboidförmige Kriställchen; sintert von 121° an, F. ziemlich scharf 171—172°.

Benzoesäureäthylester-m-sulfaminsaures Natrium, aus Salzlsg.: kleinkristallisierte Abscheidung feiner Rhomboeder; aus 95%ig. A.: kugelige Aggregate, den vorigen ähnlich; F. 115—116°.

Benzoesäuremethylester-p-sulfaminsaures Natrium, aus Salzlsg. kleine Prismen; aus 95%igem A. feine Prismen, oft mit einspringenden Winkeln gipsähnlich verwachsen; starkes Sintern von 85° ab; wird bei weiterem Erhitzen fest, ohne ganz geschmolzen zu sein.

Benzoesäureäthylester-p-sulfaminsaures Natrium, aus Salzlsg. wohlausgebildete, glaubersalzähnliche Kristalle, bei grofser Konzentration feine Nadeln; aus 95%igem A. besenförmig verwachsene Nadeln; sintert von 55° ab, bei 100° völliges Schmelzen unter Aufsieden; wird dann wieder fest.

Die ersten beiden und die letzten beiden der vorbeschriebenen Salze zers. sich auf dem Wasserbade, die anderen nicht; bei Zusatz von Chlorbarium zur Lsg. der Salze tritt erst bei Zugabe von Salzsäure in der Kälte allmähliche Trübung ein, die sehr langsam stärker wird. Beim Kochen erfolgt starke Ausscheidung von Bariumsulfat. — Die benzoesulfaminsauren Salze sind wirksame Anästhetika und Antipyretika und sollen in der Medizin Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 147580 vom 1/2. 1903. [5/12. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Überführung der aromatischen Amidocarbonsäureester in wasserlösliche, kristallisierte Verbindungen.* Aromatische Amidocarbonsäureester machen die Nerven gegen Schmerzen zwar unempfindlich, doch steht ihrer Anwendung in allen den Fällen, wo es sich, wie bei Operationen, darum handelt, unter der Haut Schmerzunempfindlichkeit zu erzeugen, die Unlöslichkeit der betreffenden Verbb. in W. oder verd. Salzlsgg. im Wege. Die Verbb. der Ester mit anorganischen SS., wie z. B. die salzsauren Salze, sind zwar in W. ll. und haben die vorgedachte Eigenschaft in hohem Mafse, besitzen aber zu starke Reizwirkung, weshalb sie z. B. zu subkutanen Injektionen nicht geeignet sind. Man hat deshalb phenolsulfosaure Verbb. der genannten Ester dargestellt (Pat. 147790, s. nachst.), die verhältnismäfsig ll. in W. sind und geringere Reizwirkung ausüben; dieselben haben aber den Nachteil, dafs sie schon bei niederen Temperaturen die Amidocarbonsäureester abscheiden, so dafs ein Erhitzen ihrer wss. Lsgg. zwecks Sterilisierung ausgeschlossen ist. Beständige Verbb. wurden nun erhalten, wenn man Sulfosäuren zur Lsg. verwendet, die die Sulfogruppe in der Seitenkette enthalten; dieselben machen schon in 0,5%ig. Lsg. schmerzunempfindlich und vertragen sowohl in Lsg. wie in Substanz das Erhitzen auf 100°. Die neuen Verbb. werden erhalten, indem man entweder die salzsauren Amidobenzoesäureester, bezw. deren Substitutionsprodd. mit den Salzen der Benzylsulfosäure, oder die freien Amidobenzoesäureester mit der freien Benzylsulfosäure mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln zusammen bringt. — *Benzylsulfosaurer p-Amidobenzoesäureäthylester*, perlmutterartige Blättchen, die sich über 235° zers. — *Benzylsulfosaurer p-Oxy-m-amidobenzoesäuremethylester*, lange, flache Nadeln, F. 235° (Zersetzung). — *Benzylsulfosaurer m-Oxy-p-amidobenzoesäuremethylester*, Nadeln, F. 210° (Zersetzung).

Kl. 12q. Nr. 147634 vom 15/11. 1902. [1/12. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxydiarylsulfiden.* Beim Erhitzen von Arylsulfinsäure mit Phenolen oder Phenolderivaten, zweckmäfsig bei Temperaturen von 100—150° entstehen neue Verbb., die ihrer Konstitution entsprechend als Oxydiarylsulfide zu bezeichnen sind; beispielsweise erfolgt die Umsetzung der *Benzolsulfinsäure* mit *Phenol* bei etwa 100° im Sinne folgender Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2H + C_6H_5OH = C_6H_5—S—C_6H_4OH + C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Behufs Isolierung des Hauptprod. der Rk. destilliert man das Rohprod. zunächst, um das überschüssige Phenol zu entfernen, solange mit Wasserdampf, bis im Destillate die Phenolreaktion mit $FeCl_3$ ausbleibt. Sodann schüttelt man die nicht übergegangene Hauptmenge mit Ä. aus u. isoliert so ein farbloses oder schwach bräunliches Öl, welches neben dem Oxysulfid noch hochsiedende Nebenbestandteile ent-

hält. Will man diese entfernen, so esterifiziert man das Öl mit Natriumäthylat und Jodmethyl und unterwirft es dann der fraktionierten Dest., wobei der *Methyläther des Oxydiphenylsulfids* (*Methoxydiphenylsulfid*) als farbloses, lauchartig riechendes Öl vom Kp_{12}. 180—185° übergeht. Im Rückstand verbleibt ein dickflüssiges, in der Kälte harziges, nicht destillierbares Öl. Das Methoxydiphenylsulfid liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure bei 180° das reine *Oxydiphenylsulfid* als schwach bräunlich gefärbtes, in W. wl. Öl von schwach aromatischem Geruch. Einfacher gelingt die Isolierung des Oxysulfids durch Dest. des oben erwähnten rohen Öles mit überhitztem Wasserdampf, wobei das Oxysulfid rein oder nahezu rein übergeht. *Oxydiphenylsulfidcarbonsäure*, durch Erhitzen von *Salicylsäure* und Benzolsulfinsäure auf 120°. Zur Isolierung der entstandenen Oxydiphenylsulfidcarbonsäure kocht man mit wenig W. aus, um die in geringer Menge vorhandene überschüssige Salicylsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Ä. aufgenommen, wobei ein in demselben unlösliches Nebenprod. zurückbleibt. Die in der äth. Lsg. befindliche Oxydiphenylsulfidcarbonsäure, $C_6H_5SC_6H_3<^{COOH}_{OH}$, kristalliert aus verd. Essigsäure in kleinen Nädelchen vom Kp. 168°. Sie ist bedeutend schwerer in W. l. wie die Salicylsäure und gibt wie diese mit $FeCl_3$ eine blauviolette Farbenreaktion. In analoger Weise werden erhalten aus: *p-Toluolsulfinsäure* und Phenol ein *Oxyphenyltolylsulfid*, ein gelbliches Öl von eigenartigem Geruch, das mit Wasserdampf flüchtig ist; in W. ist es swl., dagegen wird es von Alkalien leicht gelöst; aus p-Toluolsulfinsäure u. Salicylsäure eine *Oxyphenyltolylsulfidcarbonsäure*, aus verd. Essigsäure schwach gelbliche Nädelchen, F. 162—164°; in W. wl. Beim Ersatz des Phenols durch andere Phenole, z. B. Kresol erhält man Prodd., die dem Oxydiphenylsulfid ähnlich sind. Die neuen Verbb. sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 147790 vom 4/6. 1902. [15/12. 1903].

Eduard Ritsert, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenolsulfosäuren.* Die in der Patentschrift 147580 (vgl. vorst.) genannten wasserlöslichen, anästhesierend wirkenden *phenolsulfosauren Amidocarbonsäureester* werden erhalten, wenn man z. B. *p-Amidobenzoesäureester* und *Phenolsulfosäuren* in freier Form oder in Form von Salzen aufeinander wirken läfst. *o-Phenolsulfosaurer p-Amidobenzoesäureäthylester* (I.), durch

I. $C_6H_4<^{(OH)^1}_{(SO_3H)^2}\cdot C_6H_4<^{(NH_2)^1}_{(COOC_2H_5)^4}$ II. $C_6H_4<^{OH(1)}_{SO_3H(4)}\cdot 2\left[C_6H_4<^{NH_2(1)}_{COOC_2H_5(4)}\right]$

Zusammenbringen der warmen wss. Lsgg. des Natriumsalzes der Sulfosäure u. des salzsauren Salzes des Esters (*Anästhesin*); beim Erkalten bilden sich weifse, nadelförmige Kristalle, F. 188—191°; aus A. umkristallisiert, F. 201—203°, wl. in k., ll. in h. W., l. in Aceton, sll. in A., unl. in Ä. u. Bzl. *p-Phenolsulfosaurer p-Amidobenzoesäureäthylester* (II.), durch Vereinigung der warmen wss. Lsgg. von salzsaurem Anästhesin und von p-sulfosaurem Kali, Drusen von mehrere Zentimeter langen, wohlausgebildeten prismatischen Kristallen, die teils glashell u. stark lichtbrechend, teils durch lamellare Zwillingsstreifung getrübt sind, F. 154—158°. Nach dem Umkristallisieren kleine Nadeln, F. 158—159°. — Das entsprechende neutrale Salz (1 Mol. Sulfosäure auf 1 Mol. Ester) erhält man, wenn man die freie Anästhesinbase in die w. wss. Lsg. von etwas mehr als der einem Molekül entsprechenden Menge freier p-Phenolsulfosäure einträgt. Die Lsg. erstarrt dann beim Erkalten zu einem Aggregat weifser Kristallnadeln. Dieselben lösen sich spielend unter starker Abkühlung in wenig A. Auf vorsichtigen Zusatz von Ä. bis zur eben beginnenden Trübung kristallisieren aus der Lsg. tafelförmige Kristalle, F. 196—198°.

— *p-Kresol-m-sulfosaurer p-Amidobensoesäuremethylester* (neutrales Salz), aus der wss. Lsg. der Salze der Komponenten, schwach rötlich gefärbte Blättchen, F. 216—217° (Zers.). — *Phenol-α-disulfosaurer p-Amidobensoesäureäthylester* (neutrales Salz) wird erhalten, wenn man in einer w. wss. Lsg. der freien Phenol-α-disulfosäure etwas mehr als die 2 Mol. entsprechende Menge Anästhesin löst. Nach wenig Minuten kristallisiert dann zuerst der Überschufs an Base aus. Aus der davon abfiltrierten Lsg. beginnen nach einiger Zeit makroskopische, schwach gelbliche Rhomboeder sich auszuscheiden. Gießt man von den ersten noch etwas trüben Kristallen ab, so erhält man als zweite Fraktion schwach gelbliche, aber klare Kristalle, F. 220 bis 221°. Das neutrale phenoldisulfosaure Anästhesin wird schon durch k., noch mehr durch h. W. unter Abscheidung von freier Base zersetzt. Durch Verdünnen gelingt es, von der letzteren etwa $^1/_3$ abzuscheiden, worauf man eine Lsg. erhält, die sich weder beim weiteren Verdünnen, noch beim Erwärmen trübt und vermutlich ein Gemenge von neutralem und saurem Salz enthält.

Kl. 12q. Nr. 147851 vom 21/11. 1903. [16/12. 1903].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Nitroamidoanthrachinon.* Die bisher nicht durchführbare partielle Reduktion der Dinitroanthrachinone gelingt nun durch Erhitzen derselben, z. B. des 1,5- und des 1,8-Dinitroanthrachinons mit aromatischen Mono- oder Dialkylaminen (*Alkylanilinen*), bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist. So wird beim Kochen von *1,5-Dinitroanthrachinon* mit *Dimethylanilin*, wobei zunächst eine blutrote Lsg. entsteht, nach dem Erkalten das *1,5-Nitroamidoanthrachinon* in granatroten Prismen erhalten. Aufser durch die Elementaranalyse wird seine Konstitution auch dadurch bewiesen, dafs es bei weiterer Reduktion in *1,5-Diamidoanthrachinon* übergeht. Reduziert man in alkal. Lsg., so entsteht hierbei als Zwischenstufe das in Alkalien mit olivgrüner Farbe lösliche *1,5-Amidohydroxylaminanthrachinon.* In analoger Weise wird aus *1,8-Dinitroanthrachinon* das *1,8-Nitroamidoanthrachinon* dargestellt. Wegen der gröfseren Löslichkeit der 1,8-Derivate ist es hier zweckmäfsig, weniger (etwa die Hälfte) Dimethylanilin zu nehmen und das 1,8-Nitroamidoanthrachinon aus der Reaktionsschmelze durch Alkoholzusatz auszufällen. — Äufserlich sind 1,5- u. 1,8-Nitroamidoanthrachinon sich sehr ähnlich. Sie können durch Reduktion zu den entsprechenden Diamidoanthrachinonen, bezw. durch weitere Überführung der letzteren in die betreffenden Dioxyanthrachinone (*Anthrarufin*, bezw. *Chrysazin*) identifiziert werden. In warmem Oleum von 40% SO_3-Gehalt ist 1,5-Nitroamidoanthrachinon mit rotvioletter, das 1,8-Derivat mit gelber Farbe löslich. Statt des Dimethylanilins kann man auch *Diäthylanilin*, *Monomethyl-* oder *Monoäthylanilin*, *Monomethyl-o-toluidin* oder analoge Körper anwenden. Die so in reinem Zustande erhältlichen Nitroamidoanthrachinone bilden wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen.

Kl. 12q. Nr. 147852 vom 25/3. 1903. [17/6. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 1,8-Chlornaphtylamin und dessen Sulfosäuren.* Die aus Peridiaminoderivaten des Naphtalins durch salpetrige S. erhaltenen, gegen chemische Reagenzien aufserordentlich widerstandsfähigen Azimide (AQUIAR, Ber. Dtsch. chem. Ges. VII. 315 und DP. 61174; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 454) treten nun aufserordentlich leicht mit *Salzsäure* bei Gegenwart von Kupfer, bezw. Kupferoxydulsalzen, schon bei niederer Temperatur, in Reaktion und es entstehen hierbei unter Sprengung des Azimidringes leicht und glatt die entsprechenden 1,8-Chlornaphtylaminderivate, welche entweder bisher überhaupt noch nicht bekannt waren oder auf andere Weise nur äufserst schwierig ten werden konnten. Das Verf. wird

speziell für die Darst. von 1,8-Chlornaphtylamin und dessen Sulfosäuren benutzt; die so erhaltenen Prodd. sind der mannigfaltigsten Anwendung fähig, indem sie einerseits direkt zur Darst. von Farbstoffen, z. B. Azokombinationen, Verwendung finden oder andererseits leicht in Chlornaphtol-, bezw. Amidonaphtolderivate übergeführt werden können, welche bekanntlich zur Herst. wertvoller Farbstoffe verwendbar sind. Das aus dem Azimid des *1,8-Naphtylendiamins* durch Behandeln mit Chlorwasserstoff und Kupferpaste unter Stickstoffentw. in der Wärme als salzsaures Salz in derben Prismen erhaltene 1,8-Chlornaphtylamin ist identisch mit dem von ATTERBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. IX. 1730) aus 4,8-Dichlor-1-nitronaphtalin durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure in geringen Mengen erhaltenen (F. 98°, aus Lg. Nadeln; ll. in h. Bzl., A. und Ä.). In gleicher Weise wird aus dem Azimid der *1,8-Naphtylendiamin-4-sulfosäure* die Chlornaphtylaminsulfosäure erhalten; dieselbe gibt in der Alkalischmelze die *1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure* und erweist sich somit identisch mit *1-Amido-8-chlornaphtalin-5-sulfosäure* (BEILSTEIN, III. Aufl., II. 629). Ebenso entsteht aus dem Azimid der *1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure* die *1,8-Chlornaphtylamin-3,6-disulfosäure* in Form von feinen Nadeln. Dieselbe ist diazotierbar und gibt mit Diazoverbb. Farbstoffe; mit Ätzalkali verschmolzen liefert sie *1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure*, während beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck die in dem Patent 79055 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 364 und C. **95**. I. 720) beschriebene *1,8-Chlornaphtol-3,6-disulfosäure* gebildet wird, aus welcher beim Verschmelzen mit Alkali die wertvolle *1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure* entsteht.

Kl. 12q. Nr. 147943 vom 25/10. 1902. [17/12. 1903].

M. Lilienfeld, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Amidokohlenwasserstoffen*. Durch elektrolytische Abspaltung der Carboxylgruppe sind sowohl aus fettsauren Salzen wie aus Salzen aromatischer Carbonsäuren bereits die entsprechenden AA. gewonnen worden (KOLBE, Annalen **69**. 257 und SCHALL, Z. f. Elektrochemie **6**. 102: Diphenyl aus geschmolzenem benzoesauren Na). Das neue Verf. elektrolysiert die wss. oder sonst geeigneten Lagg. der Kupfersalze der Nitro- und Amidocarbonsäuren. Mit der Anwendung der Kupfersalze ergeben sich folgende Vorteile: 1. Enthält der Elektrolyt nach vollendeter Elektrolyse nur das synthetisch gewonnene Prod. nebst dem gegen dieses völlig indifferenten, an der Kathode niedergeschlagenen metallischen Kupfer, während bei Elektrolyse von Alkalisalzen der Elektrolyt auch noch das entsprechende Alkalihydroxyd, welches sekundäre Wirkungen hervorrufen kann, enthält; 2. tritt, im Gegensatz zur Elektrolyse der Alkalisalze, an der Kathode keine Wasserstoff- und an der Anode keine Sauerstoffentw. ein, so daſs, da lediglich metallisches Kupfer und Kohlensäure an den Elektroden ausgeschieden werden, ungewünschte sekundäre Reduktions- und Oxydationswirkungen ausgeschlossen sind; 3. ist die Leitfähigkeit der Kupfersalze eine bedeutend gröſsere als diejenige der Alkalisalze, so daſs mit geringen Spannungen gearbeitet werden kann, und 4. ist das Ende der Rk. durch die plötzlich eintretende Entfärbung der mehr oder minder gefärbten (blauen) Lagg. der Kupfersalze sehr leicht zu erkennen und ist es nicht erforderlich, durch Probenahme und dergl. den Gang der Elektrolyse zu verfolgen. Beschrieben ist die Darst. von *Äthylendiamin* durch Elektrolyse von *Glykokollkupfer*:

$$\cdot(NH_2 \cdot CH_2COO)_2 \cdot Cu = Cu + 2CO_2 + NH_2 \cdot CH_2—CH_2 \cdot NH_2;$$

von *Bensidin* aus *p-amidobenzoesaurem Kupfer;* von *p-Dinitrodiphenyl* aus *p-nitrobenzoesaurem Kupfer*. Um Amidoverbb. darzustellen, ist es nicht erforderlich, von den entsprechenden Amidosäuren auszugehen, vielmehr kann man die leichter zugänglichen Nitrosäuren in Form ihrer Kupfersalze elektrolysieren und hierauf die

entstandenen Nitrokörper in bekannter Weise, z. B. auf elektrolytischem Wege, also durch Fortsetzung der Elektrolyse bis zur Reduktion der Nitrogruppen, in Amidoverbb. umwandeln. An Stelle der Kupfersalze, wenn auch nicht mit demselben Vorteil, können auch andere Schwermetallsalze treten, und zwar Salze solcher Metalle, welche das Lösungsmittel (W.) nicht zersetzen und gegen dieses indifferent sind. Das Verf. läfst sich natürlich auch auf Substitutionsprodd. der Amido- und Nitrosäuren ausdehnen.

Kl. 12q. Nr. 147999 vom 3/12. 1902. [30/12. 1903.]

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg (Baden), *Verfahren zur Trennung der Phenole des Steinkohlenteers von den Neutralölen.* Bei der Einw. von Kalk in Ggw. von W. auf Phenol, bezw. dessen Homologe entstehen je nach Umständen zwei Reihen von Salzen, und zwar neutrale Kalksalze von der allgemeinen Formel $Ca<^{OR}_{OR}$ oder basische Salze von der Formel $Ca<^{OR}_{OH}$. Die B. dieser Salze ist nicht allein abhängig von den Mischungsverhältnissen, sondern auch von der Temperatur. Erhitzt man nämlich eine Lsg. von Phenol- oder Kresolcalcium auf etwa 70° C., so beginnt bei dieser Temperatur eine Abscheidung des Phenols einerseits und ein Ausfallen des basischen Calciumsalzes andrerseits; schon bei etwas erhöhter Temperatur (etwa 100°) ist diese Aufspaltung eine vollkommene, so dafs also bei Temperaturen über 70° die B. eines neutralen Phenolkalksalzes unter normalen Druckverhältnissen ausgeschlossen ist. Hierdurch erklären sich die bisher bei der Reinigung des Rohphenols mittels Kalk erzielten unbrauchbaren Ergebnisse, wobei die Masse mit der berechneten Menge Kalk gekocht wurde u. daher nur ein Teil des Phenols und dergl. als basisches Salz gefällt wurde, während der andere Teil mit den neutralen Ölen entfernt wurde. Auf Grund des angegebenen Verhaltens der Kalksalzlsgg. bei erhöhten Temperaturen läfst sich daher die Abscheidung der Phenole in nahezu theoretischer Ausbeute erzielen, wenn man die neutrale Öle haltenden *Phenole*, bezw. *Rohkarbolsäure* mit so viel Kalkmilch behandelt, dafs die neutralen *Phenolcalciumsalze* sich zu bilden vermögen, die Lsgg. event. nach vorangegangener Filtration durch Dekantieren oder Abziehen trennt und die von der Kalksalzlsg. mitgelösten geringen Mengen neutraler Öle durch Kochen unter Druckverminderung, so dafs die Temperatur der Lsg. möglichst 60° C. nicht überschreitet, entfernt. Hierbei destillieren mit den Wasserdämpfen die gelösten neutralen Ölen (*Trimethylbenzole*, *Durol*, *Naphthalin* etc.) ab, wonach eine reine Calciumsalzlauge zurückbleibt. Aus dieser lassen sich nun die Phenole entweder in bebekannter Weise durch Zersetzen mit Mineralsäuren abscheiden oder auf Grund des angebenen Verhaltens durch Erhitzen, bezw. Kochen der wss. Lsg. unter normalen Druckverhältnissen, wobei mit den Wasserdämpfen die Hälfte der in den Laugen enthaltenden Menge an Phenolen abdestilliert. Das zurückbleibende basische Kalksalz wird in diesem Fall an Stelle von Kalkmilch zum Lösen neuer Mengen Rohkarbolsäure verwendet.

Kl. 12q. Nr. 148054 vom 3/2. 1903. [30/12. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe.* Gemäfs Pat. 143197 (vergl. C. **1903**. II. 271) findet die elektrolytische Reduktion von Kondensationsprodd. von Aldehyden mit Ammoniak in starkgekühlter schwefelsaurer Lsg. statt; es hat sich nun ergeben, dafs man auch in neutraler oder ammoniakal. Lsg. sehr gute Ausbeuten erhält. Dabei ist es nicht notwendig, die oft nur schwierig darstellbaren Kondensationsprodd. aus Ammoniak u. Aldehyden zu verwenden, sondern man kann die Amine mittels Elektrolyse auch in der Weise gewinnen, dafs man die Gemische von Alde-

hyden mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen elektrolytisch behandet. Gegenüber dem Verf. nach Pat. 143197 zeigt das neue Vorteil, daſs infolge der Ersparung der kostspieligen starken S. und bei der Erübrigung der dort vorgeschriebenen Vorsichtsmaſsregeln billiger und bequemer gearbeitet werden kann.

Kl. 12q. Nr. 148085 vom 3/3. 1903. [2/1. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der 2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure.* Die Tetrazoverbindungen der *2,6-Diamidoalkylphenol-4-sulfosäuren* besitzen die Eigenschaft, die Alkoxylgruppe leicht gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen. Es ist dabei nicht erforderlich, die zur Diazotierung nötige S., z. B. durch Ätzalkalizusatz wegzunehmen; der Austausch findet bereits in Ggw. von Mineralsäure statt. Schon während der Diazotierung bemerkt man ein Gelbwerden der Lsg., deren Farbe beim Stehen immer intensiver wird. Diese Gelbfärbung ist für die sich bildende *2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure* charakteristisch, welche sich bei nicht allzu groſser Verdünnung nach einigem Stehen zum Teil in Kristallen abscheidet. Der Fortgang der Alkoxylabspaltung, welche nicht vorausgesehen werden konnte, läſst sich durch Kuppelung, z. B. mit β-Naphtol leicht erkennen. Läſst man eine möglichst schnell hergestellte 2,6-Tetrazoalkylphenol-4-sulfosäure in eine bereit gehaltene ätzalkalische β-Naphtollösung flieſsen, so entsteht ein roter Azofarbstoff, während die Tetrazolösung nach einigem Stehen, besonders bei nicht zu niedriger Temperatur, mit β-Naphtol den charakteristischen Disazofarbstoff des Pat. 147880 (s. nachstehend), liefert. Da 2,6-Diamidoalkylphenyl-4-sulfosäure ein hydroxylfreies Metadiamin ist, welches sich als solches leicht mit Diazoverb. vereinigt, so ist bei der Diazotierung darauf Rücksicht zu nehmen und die Bedingungen sind dementsprechend so zu wählen, daſs während der Diazotierung keine Kuppelung stattfindet. Groſser Säureüberschuſs u. niedrig gehaltene Temperatur wirken dieser Verkuppelung entgegen. Beschrieben ist die Darst. der *2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure* aus der Tetrazoverb. der *2,6-Diamidoanisol-4-sulfosäure.* Die *2,6-Dinitromethylphenol-4-sulfosäure* kann durch Dinitrierung der Methylphenol-4-sulfosäure oder Weiternitrierung ihrer Ortho-Mononitroverbindung erhalten werden. In Form ihres Kalisalzes bildet sie (im Gegensatz zu den intensiv gelb gefärbten Salzen der bekannten 2,6-Dinitrophenol-4-sulfosäure) fast farblose flache Nadeln, die sich am Licht gelb färben und durch Behandlung mit gewissen säurebindenden Mitteln in die neutralen Salze der Dinitrophenolsulfosäure übergeben. Durch Reduktion in saurer oder neutraler Lösung, z. B. durch Eisen nach bekannter Methode, erhält man aus der 2,6-Dinitromethylphenol-4-sulfosäure die entsprechende *Diamidosäure*, welche in freier Form farblose, in k. W. wl. Nadeln bildet.

Kl. 22a. Nr. 147880 vom 17/10. 1900. [14/12. 1903].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffs für Wolle aus o-o-Diamido-p-phenolsulfosäure.* Ein in W. l., Wolle beim Nachchromieren violettschwarz färbender Farbstoffs, dessen Hauptbestandteil ein Disazofarbstoff ist, wird erhalten, wenn man 1 Molekül o-o-Tetrazophenol-p-sulfosäure auf 2 Moleküle β-Naphtol einwirken läſst. Die B. des Farbstoffs vollzieht sich in kurzer Zeit und dieser kann durch Kochsalz aus der Lsg. ausgeschieden werden. Er wird als blauschwarzes Pulver erhalten, dessen violette wss. Lsg. auf Zusatz von Mineralsäuren in Rot umschlägt. Er färbt Wolle rotbraun und die Färbung geht beim Nachchromieren in ein echtes Violettschwarz über. Es wurde nämlich allgemein gefunden, daſs man o-o-Diamidooxyverb. zur Darst. von Azofarbstoffen verwenden kann; sie lassen sich überraschenderweise leicht diazotieren; die entstehenden Tetrazoderivate sind beständig und setzen sich leicht mit Aminen oder Phenolen zu Diazofarbstoffen um. Diese Eigenschaft kommt

dem *o-o-Diamidochlorphenol*, dem *o-o-Diamido-p-kresol*, der *o-o-Diamido-p-oxybenzoesäure* und der *o-o-Diamido-p-phenolsulfosäure* zu. Die letztere S. kann man durch Reduktion der o-o-Dinitro-p-phenolsulfosäure gewinnen (vergl. vorst. Pat. 148085).

Kl. 40b. Nr. 146985 vom 3/2. 1903. [23/11. 1903].

Vogt & Cie., Niederbruck b. Masmünster, O.-E., *Aluminiumbronze zur Herstellung von Rakeln.* Durch Zusatz von Blei und Mangan zur Aluminiumbronze wird eine Legierung von besonderer Härte, Bruchfestigkeit und Säurebeständigkeit erhalten, die infolgedessen das übliche *Rakelmetall* vorteilhaft ersetzen kann. Die Legierung hat folgende Zus.: Kupfer 80—89%; Aluminium 12,5—7,5%; Blei 1—2%; Mangan 0,5—1,5%. Bei Herst. der Legierung wird zunächst das Kupfer geschmolzen und dann gar gestellt, worauf ihm die erforderliche Menge Phosphor (0,5%) als Phosphorkupfer und alsdann das Blei und das Aluminium zugesetzt werden. Vor dem Ausgiefsen werden der fl. M. noch 0,5—1,5% Mangan zugegeben.

Kl. 53g. Nr. 146798 vom 2/7. 1901. [24/11. 1903]

Ernst Ring, Düppel b. Zehlendorf-Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Melassefuttermittels aus Magermilch.* Aus der ev. sterilisierten, auf eine 45° nicht wesentlich übersteigende Temperatur erhitzten Magermilch werden die Eiweifsstoffe durch Zusatz einer S. bezw. eines Säuerungsmittels ausgefällt und von der anhängenden Fl. mechanisch mehr oder weniger befreit, worauf die kein schmieriges, sondern ein festes, lederartiges Prod. darstellende Eiweifsstoffe zu einer lockeren M. zerkleinert und mit Fett und anderen pulverförmigen Futterstoffen innig vermischt werden.

Bibliographie.

Russell, F. H., Planning and Fitting-up of Chemical and Physical Laboratories, with notes on Ventilation, Warming and Lighting of Schools. London 1903. 8. 200 pg. with 36 illustrations. cloth. Mark 8.

Schimpf, H. W., A Text-Book of Volumetric Analysis. With special reference to the volumetric processes of the U. S. Pharmacopoeia. 4. edition. New-York 1903. 8. XXIII and 553 pg. with 60 figures. bd. Mark 12,50.

Stevens, H. J., The Copper Handbook. Manual of the Copper industry of the World. (3. issue.) Houghton U. S. 1903. roy. 8. 600 pg. bd. Mark 25.

Stschukarew, A., Polymere chemische Verwandlungen. (Russisch.) Moskau (Abh. Univ.) 1903. gr. 8. 45 SS. Mark 2.

Ugeblad, Kemisk-teknisk. Centralorgan for Saebe-, Parfume-, Svaerte-, Olie-, Essens-, Likör-, Bitter-og beslaegtet kemisk Industrie samt Droge-og Materialhandel. Redigeret af A. L. JÖRGENSEN. Kjöbenhavn. fol. — Jahrgang 1903. (36 Nrn.). Mark 6.

Wandolleck, B., Mikrophotographie für Liebhaberphotographen. Berlin 1903. 8. 48 SS. mit Abbildungen. Mark 1.

Webster, R. W., and **Koch, W.**, Laboratory Manual of physiological Chemistry. London 1903. 8. 114 pg. with 21 figures; interleaved. cloth. Mark 7.

Wislicenus, W., Die Lehre von den Grundstoffen. Tübingen 1903. gr. 8. 30 SS. Mark 0,80.

Schlufs der Redaktion: den 28. Dezember 1903.

Klasse:

22e. F. 17279. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 17/2. 1903.

30h. R. 17366. **Amidocarbonsäureester**, Verfahren zur Herstellung wässeriger Lösungen aromatischer —. Dr. Eduard Ritsert, Frankfurt a. M. 3/6. 1902.

40a. E. 9364. **Zinnerze**, Verfahren zum Aufschliessen und Anreichern von — unter Gewinnung des in ihnen enthaltenen Silbers, Bleies, Wismuts, Wolframs und Kupfers. Elektrochemische Fabrik Kempen a/Rh. Dr. Brandenburg & Weyland, Kempen a. Rh. 6/7. 1902.

40b. N. 6575. **Kupferbronze** mit etwa 98% Kupfer. Neue Berliner Messingwerke, Wilh. Borchert jr., Berlin. 31/1. 1903.

53g. D. 12767. **Futtermittel**, Verfahren zur Herstellung eines trockenen — aus Weizenkleie und Melasse. Leo Davidsohn, Inowrazlaw. 13/8. 1902.

80b. P. 13927. **Zement**, Verfahren zur Herstellung von — aus Schlacke. Dr. Hermann Passow, Hamburg. 18/8. 1902.

4. Januar 1904.

4a. P. 18278. **Gasglühlicht**, Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von —. Dr. Raoul Pictet, Berlin. 17/1. 1902.

12i. H. 29370. **Magnesium- und Zinksuperoxyd**, Verfahren zur Darstellung von — auf elektrolytischem Wege. Dr. Friedrich Hinz, Berlin. 27/11. 1902.

12n. M. 17666. **Manganverbindung**, Verfahren zur Herstellung einer leicht Sauerstoff abspaltenden —. Thomas Macalpine, London. 11/9. 1899.

22a. B. 33882. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines — aus Anthranilsäure und p-Kresol. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/3. 1903.

22b. B. 26927. **Grüne Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung — der Anthracenreihe; Zus. z. Pat. 109261. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7/5. 1900.

22b. F. 17200. **Stickstoffhaltige Farbkörper**, Verfahren zur Darstellung neuer — der Anthracenreihe; Zus. z. Pat. 107780. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/2. 1903.

22f. C. 9902. **Bleiweiss**, Apparat zur Herstellung von —. Frederick John Corbett, South Yarra, Kolonie Victoria. 31/5. 1901.

22f. F. 17877. **Füllstoff**, Verfahren zur Herstellung eines — für die Farben- und Papierfabrikation. Dr. Albert R. Frank, Charlottenburg. 12/8. 1903.

22h. W. 20315. **Pech**, Verfahren zur Herstellung von — aus Teer und Teerölen. Dr. C. Georg von Wirkner, Schalke i. W. 7/3. 1903.

24a. K. 25058. **Verbrennungsgase**, Vorrichtung zur Entrussung von —. Karl Kauder, Nürnberg. 8/4. 1903.

30h. L. 17735. **Extrakte**, Verfahren zur Herstellung medizinisch verwendbarer —. George Berthold Löffler, London. 28/1. 1903.

49f. T. 8350. **Aluminium**, Verfahren und Vorrichtung zum Löten von — bzw. aluminiumreichen

Klasse:

Legierungen. Massimo Tomellini, Migliarina a Monte. 1/8. 1902.

50c. St. 8516. **Mineralien**, Verfahren zur Zerkleinerung von nicht löslichen —, wie Glimmer usw. Oscar Storz und Philipp Dobler, München. 11/11. 1903.

53f. H. 30613 **Schokolade**, Verfahren, teigweiche, stark fetthaltige — von einem Teil ihres Wassergehaltes zu befreien und gegen die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu schützen. Joseph Halpaus, Breslau. 23/5. 1903.

80b. G. 17745. **Künstliche Steine**, Verfahren zur Herstellung — aus Magnesia, Salzsäure und Füllstoffen. Carl Groyen, Bonn a. Rh. 26/5. 1902.

7. Januar 1904.

12i. S. 16756. **Titansesquichlorid**, Verfahren zur Gewinnung von — in in Wasser leicht löslicher fester Form. Peter Spence & Sons Ltd., Manchester. 29/7. 1902.

12o. F. 17286. **Trichlorisopropylalkohol**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18/2. 1903.

22b. F. 17014. **Oxyanthrachinone**, Verfahren zur Einführung von Aminresten in —; Zus. z. Pat. 96150. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4/12. 1902.

22b. F. 17482. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen — der Anthracenreihe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30/3. 1903.

22b. F. 17733. **Farbstoffsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger — der Anthracenreihe; Zus. z. Pat. 84509. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/2. 1903.

22e. F. 17663. **Chlorindigo**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4/6. 1903.

22g. Sch. 21058. **Anstrichmittel**, Verfahren zur Herstellung eines schneeähnlichen — für Christbäume. Carl Schmotter, Berlin. 21/10. 1903.

23b. G. 18076. **Erdöl**, Vorrichtung zur fraktionierten Destillation von —. Dr. Philipp Goldstern, Wien. 28/2. 1903.

26a. S. 18095. **Leuchtgas**, Verfahren zur Erzeugung von — aus Kohle in stehenden Retorten. Tom Settle u. William Albert Padfield, Exeter, Engl. 3/6. 1903.

31c. K. 23568. **Kupfer**, Verfahren zur Herstellung von — oder anderen Metallen unter Luftabschluss in dichter, blasenfreier Beschaffenheit. Firma Heinrich Pfaffenberger, Nürnberg. 21/7. 1902.

42l. Sch. 20297. **Gasuntersuchungen**, Selbsttätige Vorrichtung zur Ausführung von —. Dr. Eduard Bauer, Hamburg u. Emil Schatz, Leipzig. 29/4. 1903.

53l. P. 14115. **Eiweiss**, Verfahren zur Ausscheidung von — aus Hefeextrakt. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M. 14/10. 1902.

76a. F. 17741. **Rohwolle**, Verfahren zum Reinigen von —. Carl Hermann Feustel, Lengenfeld i. V. 2/7. 1903.

80b. B. 34821. **Gips**, Verfahren zur Herstellung von bindefähigem —. William Brothers, Beechwood, Engl. 15/7. 1903.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

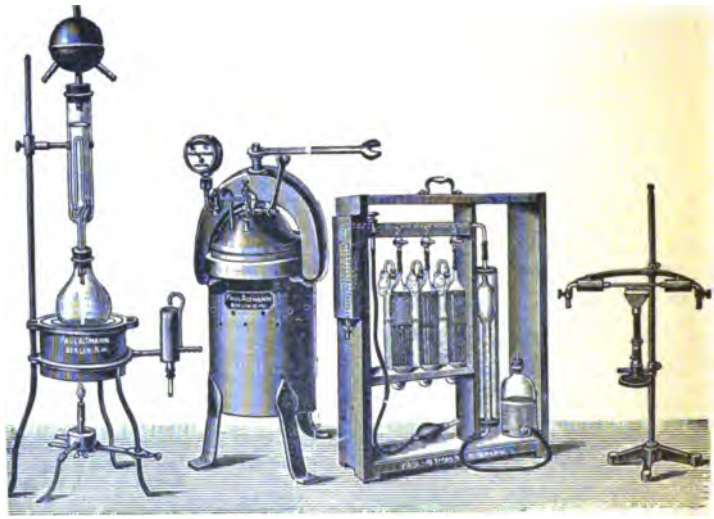
Preislisten kostenfrei.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Von ersten, leistungsfähigen **Fabriken** der **pharmazeutisch-technischen** und verwandten Branchen übernimmt den

Verkauf

ihrer Artikel eine alte, renommierte Apotheke mit bedeutendem Handverkauf in einer gut frequentierten Stadt Bayerns. Kauf gegen Kasse.

Bedingungen sind der **Alleinverkauf am Platz** und **ausgedehnte Reklame durch Annoncen.** Gefl. Angebote sub **M. L. 6265** an **Rudolf Mosse, München,** erbeten.

Zu kaufen gesucht ältere und neuere Bände des

Chem. Centralblatts

und von

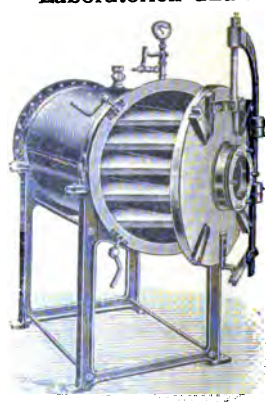
Liebig's Annalen.

Offerten sub **B. S. 117** an die **Exped. Berlin NW. 6,** Karlstrasse 11.

E. A. Lentz,

Berlin N. 24. Gr. Hamburgerstr. 2.

Fabrik für Einrichtung chemischer Laboratorien und Fabriken.



Vakuum-Trockenschränke in den verschiedensten Ausführungen mit **Entlüftung** d. Heizplatt. nach eigenem, **patentirt.** Verfahren.

Vakuum-Verdampf-Apparate mit flach. Boden, zugleich Trock.-Apparate.

☞ Sämmtliche Apparate und **Maschinen** für die chemische Industrie.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige

richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

Nr. 3. S. 137—236.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Mendelejeff (D. J.), Chemische Auffassung des Weltäthers 137.

Bodländer (G.), Chemische Gleichgewichte 138.

Kuenen (J. P.), Wechselseitige Löslichkeit von Fll. 138.

Runge (C.), Beziehung zwischen Spektrum und Atomgewicht 138.

Berthelot, Galvanische Ketten, die auf der Wechselwirkung von Salzlsgg. und metallischen Elektroden beruhen 138.

Kümmell (G.), Isohydrie als Hilfsmittel zur Best. der Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte 139.

Bottomley (J. F.), Molekularformeln einiger geschmolzenen Salze, wie sie durch ihre molekulare Oberflächenenergie bestimmt werden 139.

Schuyten (M. C.), Studium der Ionenlehre 139.

Mc Clung, Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen in Luft 140.

Girvan (A. F.), Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff und das Trocknen der Gase durch Abkühlung 140.

Blythswood (L.) u. Allen (H. S.), Radiumstrahlung und Kontaktelektrizität 141.

Magini (R.), Doppelbindung und Absorption im ultravioletten Spektrum 141.

Féry (Ch.), Temperatur der Flammen 141.

Lemoult (P.), Berechnung der Verbrennungswärmen und über einige ihrer Folgerungen 142.

Titoff (A.), Negative Katalyse im homogenen System 142.

Anorganische Chemie.

Mugdan (M.), Formel der Caroschen Säure 143.

Marc (R.), Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur 143.

Veley (V. H.) und Manley (J. J.), Dichte konz. Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen 145.

Simon (L. J.), Neue Rk. des Hydroxylamins 145.

Müller (E.) und Weber (J.), Darst. von Nitrit durch elektrolytische Reduktion wässriger Nitratlsgg. 145.

Müller (W. J.), Elektrolytische Darst. von Nitriten aus Nitraten 146.
Russel (E. J.), Rk. zwischen Phosphor und Sauerstoff 146.
Bolis (A.), Löslichkeit von Magnesiumammoniumphosphat in Ammoniumcitrat 146.
Cooke (W. T.), Einw. von W. und verdünnter Natronlauge auf kristallinisches und amorphes Arsen 146.
Brüner (L.) und Tołłoczko (St.), Löslichkeit des Arseniks und Molekularzustand seiner Lsg. 147.
Auerbach (F.), Borsäure und arsenige S., eine Studie über Komplexb. 147.
Meunier (St.), Freiwillige Kristallisation des Gipses 149.
Cameron (F. K.) und Breazeale (J. F.), Löslichkeit des Calciumsulfats in wässriger Schwefelsäure 149.
Cameron (F. K.) und Seidell (A.), Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in wässriger Lsg. gewisser Elektrolyte 150.
Baskerville (Ch.), Einw. des ultravioletten Lichtes auf die Oxyde der seltenen Erden 150.
Meyer (R. J.), Reindarst. des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrom 150.
v. Hasslinger (R.), V. von Eisen im Schwefel 151.
Moody (G. T.), Rosten des Eisens 152.
Tammann (G.), Einfluſs des Druckes auf die Umwandlungstemperatur des Eisens 152.
Raikow (P. N.) u. Goworuchin-Georgiew (O.), Verhalten von Salzen in wässriger Lsg. gegen Eisenpulver 153.
Moody (G. T.), Atmosphärische Korrosion des Zinks 153.
Kühling (O.), Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Silberperoxyd 154.
Steele (B. D.) und Johnson (F. M. G.), Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats 154.
Meyer (R. J.) und Wendel (F.), Uranyldoppelnitrate 154.
Gewecke (J.), Zers. des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlsgg. 155.
Henderson (G. G.), Doppelchlorid des Molybdäns und Kaliums 156.
Rosenheim (A.) und Löwenstamm (W.), Platinphosphorhalogenverbb. u. ihre Derivv. 156.

Organische Chemie.

Klöss (K.), Einw. von W. auf Methylenbromid 157.
Delépine (M.), Einw. von Cyanwasserstoffsäure auf Aldehydammoniak und analoge Verbb. 157.
Hochstetter (A.) und Kohn (M.), Einw. von Methylamin und von Dimethylamin auf Mesityloxyd 158.
Kohn (M.), Diacetonalkohol und Mesityloxyd 158.
Bone (W. A.) und Henstock (H.), Eliminierung von Bromwasserstoff aus Brom-as-dimethylbernsteinsäure und aus Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid 158.
Remfry (F. G. P.) u. Thorpe (J. F.), Kondensation des Cyanessigsäureäthylesters mit seinem Natriumderiv. 159.
Häussermann (C.), Nitrozellulose 160.
Cumming (A. C.), B. von Harnstoff durch direkte Hydrolyse von Bleicyanat 160.
Grossmann (H.), Rhodanocyanide des Kupfers 160. — Halogenorhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion 160.
Bone (W. A.) u. Sprankling (C. H. G.), Dissociationskonstanten von Trimethylencarbonsäuren 162.
Bamberger (E.), Isomerie der Diazotate 162.
Thiele (J.), Isomerie bei den Salzen des Aminoazobenzols 162.
Moore (C. W.), B. von Phloroglucin durch Einw. von Malonsäureester auf sein Natriumderiv. 163.
Anselmino (O.), Abbau von Phenylhydrazonen 163.
Farmer (R. C.), Saure Salze einbasischer Säuren 163.
Wegscheider (R.), Kuśy von Dúbrav (L. Ritter) und von Rušnov (P.), Veresterung der o-Aldehydsäuren 163.
Ruhemann (S.), Einw. von Benzamidin auf olefinische β-Diketone 164.
Crossley (A. W.), Hydroaromatische Verbb. mit einfachem Kern 164.
Kondakow (J.) und Schindelmeiser (J.), Fenchylderivv. 164.
Roure-Bertrand fils, Äth. Öle 165.
Tschirch (A.) und Schmidt (G.), Harzbalsam von Pinus Laricio Poiret 166.
Jennings (W. L.), Konstitution des Rosanilins und des Pararosanilins 166.
Goldschmiedt (G.) und Spitzauer (K.), Kondensationsprodd. von Dibenzylketon und Benzaldehyd 167.
Goldschmiedt (G.) und Lipschitz (A.), o-Fluorenoylbenzoesäure und deren isomere Methylester 167.
Lagodzinski (K.), 1,2-Anthrahydrochinon und dessen Überführung in Alizarin 168.
Oesterle (O. A.), Rhein aus Aloe-Emodin 168.
Rosenthaler (L.), Saponine der Samen von Entada scandens 169.
Herzig (J.) und Pollak (J.), Brasilin aus Brasilein 170.
Stoermer (R.), Phenylierte Cumarone 170.
Stoermer (R.) und Reuter (M.), Darst. und Reduktion phenylierter Cumarone 171.
Stoermer (R.), Phosphortribromid als Reduktionsmittel 171.
Stoermer (R.) und Kippe (O.), Synthesen, Umlagerungen und Aufspaltungen der phenylierten Cumarone und Cumarane 172.
Schuyten (M. C.), Thiosalipyrin und Thioresopyrin 176.
Freundler (P.), Azoverbb. Neue Darstellungsweise der Indazylderivv. 176.
Fischer (O.) und Hess (W.), Benzimidazole 177.

Zwerger (R.), Einw. von Chloralammoniak auf Dinatriummalonester 179.
Christensen (A.), Bromderivv. von Chinaalkaloiden und über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbb. 179.
Gadamer (J.), Corydalisalkaloide 180.
Bruns (D.), Corybulbin u. Isocorybulbin 180.
Hinsberg (O.) u. Schwantes (E.), Verbb. mit zwei und drei Azinringen 182.
Hinsberg (O.), Spannungsgesetze bei Ringsystemen 184.
Wohl (A.), Rk. zwischen Nitrobenzol und Anilin bei Ggw. von Alkali 185. — Azoxyverbb. 185. — Diazoaminophenole und Hydroxylaminophenol 186.
Stollé (R.), Dihydrotetrazine 187. — Ositetrazine 188.
Bayer (H.), Plasteïnogene Substanz 188.
Nürnberg (A.), Koagulierende Wirkung autolytischer Organextrakte auf Albumosenlsgg. und Milch 188.
Schittenhelm (A.) und Schröter (F.), Spaltung der Hefenukleïnsäure durch Bakterien 189.
Wetzel (G.), Kolloidale Hohlkörper der Eiweifssubstanzen des Zellkerns 189.

Physiologische Chemie.

Schulze (E.) und Winterstein (E.), Aus Pflanzen darstellbare Lecithine 190. — Phosphorhaltiger Bestandteil der Pflanzensamen 190.
Sternberg (W.), Physiologie des süfsen Geschmackes 191.
Marek (J.), Milchsaft von Asclepias syriaca L. 191.
Fendler (G.), Fetthaltige Früchte, bezw. Samen 192.
Altan (A.), Panna-Rhizom (Aspidium Athamanticum) 192.
Rosenthaler (L.), Bestandteile des unreifen Johannisbrotes 193.
Mohr (E. C. J.), Gepflückter und am Stamme getrockneter Tabak 193.
Nedokutschaeff (N.), Speicherung der Nitrate in den Pflanzen 193.
Nabokich (A. J.), Intramolekulare Atmung der höheren Pflanzen 194.
Leschtsch (M.), Einfluss des Terpentinöls auf die Verwandlung der Eiweifsstoffe in den Pflanzen 194.
Seegen (J.), Prozefs der Zuckerb. in der Leber 195.
Henri (V.), Verdauungsfermente bei einigen wirbellosen Tieren 195.
Abelous (J. E.) und Aloy (J.), Existenz einer zugleich oxydierenden und reduzierenden Diastase im tierischen Organismus 195.
Boidin (A.), Amylokoagulase 196.
Vandevelde (A. J. J.) und Leboucq (G.), Katalaserk. in physiologischen Fll. 196.
Leduc (S.), Elektrische Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers 196.
Foà (C.), Veränderungen des Blutes im Hochgebirge 196.
Jolly (L.), Oxydation der Glucose im Blute 197.
Lawrow, Peptische u. tryptische Verdauung der Eiweifskörper 197.
Desgrez (A.) u. Adler (J.), Kenntnis der sauren Dyskrasie (Salzsäure) 197.
Pfeil (P.), Einfluss der Nahrungsaufnahme auf die Ausscheidung der Harnsäure 197.
Soetbeer (F.), Einfluss der Nahrungsaufnahme auf die Ausscheidung der Harnsäure bei Arthritis urica 198. — Stoffwechselversuch bei Gicht 198.
Wohlgemuth (J.), Herkunft der schwefelhaltigen Stoffwechselprodukte im tierischen Organismus 198.
Santi (L.), Geht bei der Vergiftung durch Barytsalze das Barium in den Urin über, und unter welcher Form wird es absorbiert und eliminiert 198.
Frentzel (J.) u. Schreuer (M.), Zusammensetzung und Energiewert des Fleischkotes 199.
Kahn (R. H.), Wirkung des Nebennierenextraktes 200.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Mazé, Methangärung und das dieselbe hervorrufende Ferment 200.
Batelli (F.), Vermeintliche alkoholische Gärung durch tierische Gewebe 201.
Richter (O.), Reinkulturen von Diatomeen 201.
Hecke (L.), Beizverss. gegen Hirsebrand 201.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Breton (J. L.), Ersatz der Bleiweifsanstriche durch Zinkweifsanstriche 201.
Timeus (G.), Ernährungshygiene. — Die Milch 202.
Haenle (O.) u. Scholz (A.), Rechtsdrehende Körper im Tannenhonig 202.
Nestler (A.), 1. Raphiden im Sabadilla-Samen. 2. Viridinsäure. 3. Macisverfälschungen. 4. Safranverfälschungen. Eigentümliche Kristalle auf den Safrannarben 203.
Greshoff (M.), Javavanille 203.
Otto (R.) u. Kinzel (W.), Schädlichkeit des unreifen Obstes 203.
Habermann (J.), Cigarretten- und Pfeifenrauch 204.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 204.
Netolitzky (F.), Thee-Cigaretten 205.
Hartwich (C.), Cocablätter 205.
Van Itallie (L.), Curaçaoaloe 205.

Agrikulturchemie.

Bubák (F.), Krankheiten der Zuckerrübe und des Getreides in Böhmen im Jahre 1902 206.
v. Seelhorst (C.) u. Freckmann (W.), Einfluss des Wassergehaltes des Bodens auf die Ernten und die Ausbildung verschiedener Getreidevarietäten 206.

Lemmermann (O.), Einfluß eines verschieden großen Bodenvolumens auf den Ertrag und die Zus. der Pflanzen 206.
Sjollema (B.), Wirkung von Perchlorat im Chilesalpeter 206.
Verweij (A.), Perchlorat im Chilesalpeter 206.
Nobbe (F.) u. Richter (L.), Einfluß des im Kulturboden vorhandenen assimilierbaren Stickstoffs auf die Aktion der Knöllchenbakterien 207. — Nachwirkung einer Bodenimpfung zu Schmetterlingsblütlern auf andere Kulturgewächse 207.
v. 'Sigmond (A.), Düngerwert verschiedener Stickstoffdünger, mit besonderer Rücksicht auf Gründünger und Stallmistdünger 207.
Delacroix (G.), Gelbsucht der Runkelrübe 207.
Van der Wielen (P.), Afrikanische Chinarinde 208.
Fingerling (G.), Einfluß von Reizstoffen auf die Milchsekretion 208.

Mineralogische und geologische Chemie.

Přibram (R.) u. Langer (F.), Mineralquellen von Dorna-Kandreny in der Bukowina 208.
Přibram (R.), Arsenquelle zu Dorna-Sara in Rumänien.

Analytische Chemie.

Shepherd (E. S.), Elektrolytische Best. von Metallen 210.
Stieglitz (J.), Theorie der Indikatoren 210.
Rosenthaler (L.), Spontane Veränderung der Fehlingschen Lsg. 211.
Chesneau (G.), Prähistorische Bronzen der Charente 212.
Baubigny (H.) u. Rivals (P.), Trennung des Jods in den Alkalihaloidsalzen zusammen mit Brom und Chlor durch seine Überführung in Jodsäure und Darstellungsweise von reinem Jod 212.
Rimini (E.), Best. des Hydrazins und seiner Derivv. 213.
Denigès (G.), Qualitative und quantitative Best. geringer Mengen von Antimon bei Ggw. größerer Mengen Arsen 214.
Bougault (J.), Kermes 214.
Van Rijn (W.), Quantitative Best. von Borsäure und Borax in einem Gemisch beider 215.
Rupp (E.) u. Bergdolt, Titrimetrische Best. des Magnesiums 215.
Boehm (C. R.), Abscheidung des Cers mittels Kaliumpermanganat 215.
Daniel (K.), Quantitative Best. des Eisens neben Zirkon nach Rivot 216.
Tarugi (N.), Reduktionsvermögen des Aluminiums in der quantitativen Analyse 216.
Rupp (E.), Titration kleinster Mengen 217.
Tarugi (N.), Van Deensche Rk. 217.
Schumacher-Kopp, Rkk. des Methylvioletts und des Tropäolins 217.
Goldschmiedt (G.) u. Hönigschmid (O.), Quantitative Methoxyl- und Methylimidbest. 218.
Perkin (W. H.), Vereinfachung der Zeiselschen Methode zur Methoxyl- und Äthoxylbest. 218.
Utz, Forensischer Nachw. von Blut 219.
Jeserich, Unters. mit Blutserum 219.
Partheil (A.) und Ferié (F.), Fette 220.
Lehnkering (P.), Furfurolrk. bei Sesamölen 222.
Utz, Unters. von Mohnöl 222.
Guldensteeden-Egeling (C.), Jodeisenlebertran 223.
Goldmann (F.), Volumetrische Harnzuckerbest. 223.
Eschbaum (F.), Harnsäurebest. im Urin 223.
Auerbach (A.) u. Friedenthal (H.), Rk. des menschlichen Harnes unter verschiedenen Ernährungsbedingungen und ihre qualitative Best. 224.
Moor (W. O.), Harnstoffgehalt des menschlichen Harns 225.
Thoms (H.), Wertbest. des Nelkenöles 225.

Technische Chemie.

Siermann (E.), Zerkleinerungs- und Mahlvorrichtungen 226.
Hartmann (E.) und Benker (F.), Konzentration von Schwefelsäure 226.
Pietrusky (K.), Boraxindustrie 226.
v. Lippmann (E.), Zuckerverluste im Raffinationsbetriebe 226.
Stolle (F.), Chemische Natur der Überhitzungsprodd. des Zuckers 227. — Spaltungsprodd. des Karamelans 227.
Wasilieff (M. K.), Wertschätzung des Kristallzuckers für seine Verarbeitung auf Raffinade 227.
Pellet (H.) und Meunier (G.), Die Menge des nicht vergärbaren Zuckers in den Zuckerrohrmelassen 228.
Lindner (P.), Technische Biologie 228.
Herbig (W.), Türkischrotöl und die Einw. konz. Schwefelsäure auf Olivenöl 228.
Heermann (P.), Zinnökonomische Frage und die repetierte Zinnbeizung 228.

Patente.

Elmore (F. E.), Elektrolytischer App. 229*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Alkalihydrosulfiten 229*. — Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe(n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe 230*.
Gros (O.), Übertragung von Mustern aller Art durch chemische Einw. des Originals auf die Übertragungsfläche 230*.
Palmaer (W.), Darst. eines Düngemittels aus Mineralphosphaten 232*.
Gin (G.), Darst. von Eisenmangan unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien 232*.
Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol 233*.
Dahl & Co., Darst. nachchromierbarer Mono-

azofarbstoffe aus Acidyl-p-amidophenolen 233*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe 233*.

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe 234*.

Löster (H.), Darst. von Schwefelfarbstoffen 234*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs 234*. 235*. — Darst. gelber Schwefelfarbstoffe 234*.

Lauch (R.), Darst. dunkelblauer bis schwarzer Schwefelfarbstoffe 235*.

Kalle & Co., Darst. schwefelhaltiger substantiver Baumwollfarbstoffe 235*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. brauner, substantiver Schwefelfarbstoffe 236*.

Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vorm. Menier J. N. Reithoffer, Darst. plastischer Massen aus Kaseïn 236*.

Bibliographie 236.

Namenregister.

Abelous, J. E. 195.
Adler, J. 197.
Aktien-Ges. für Anilin-Fabrikation 234. 235
Allen, H. S. 141.
Aloy, J. 195.
Altan, A. 192.
Anselmino, O. 163.
Auerbach, A. 224.
Auerbach, F. 147.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 229. 230. 234. 236.
Bamberger, E. 162.
Baskerville, Ch. 150.
Batelli, F. 201.
Baubigny, H. 212.
Bayer, H. 188.
Benker, F. 226.
Bergdolt 215.
Berthelot 138.
Blythswood, L. 141.
Bodländer, G. 138.
Boehm, C. R. 215.
Boidin, A. 196.
Bolis, A. 146.
Bone, W. A. 158. 162.
Bottomley, J. F. 139.
Bougault, J. 214.
Breazeale, J. F. 149.
Breton, J. L. 201.
Bruner, L. 147.
Bruns, D. 180.
Bubák, F. 206.
Cameron, F. K. 149. 150.
Chem. Fabrik vorm. Sandoz 233.
Chesneau, G. 212.
Christensen, A. 179.
Cooke, W. T. 146.
Crossley, A. W. 164.
Cumming, A. C. 160.
Dahl & Co. 233.
Daniel, K. 216.
Delacroix, G. 207.
Delépine, M. 157.
Denigès, G. 214.
Desgrez, A. 197.
Elmore, F. E. 229.
Eschbaum, F. 223.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 233.
Farmer, R. C. 163.
Fendler, G. 192.
Ferié, F. 220.
Féry, Ch. 141.
Fingerling, G. 208.
Fischer, O. 177.
Foâ, C. 196.
Freckmann, W. 206.
Frentzel, J. 199.
Freundler, P. 176.
Friedenthal, H. 224.
Gadamer, J. 180.
Gewecke, J. 155.
Gin, G. 232.
Girvan, A. F. 140.
Goldmann, F. 223.
Goldschmiedt, G. 167. 218.
Goworuchin-Georgiew, O. 153.
Gresboff, M. 203.
Gros, O. 230.
Grossmann, H. 160.
Guldensteeden-Egeling C. 223.
Habermann, J. 204.
Haenle, O. 202.
Häussermann, C. 160.
Hartmann, E. 226.
Hartwich, C. 205.
Hasslinger, R. v. 151.
Hecke, L. 201.
Heermann, P. 228.
Henderson, G. G. 156.
Henri, V. 195.
Henstock, H. 158.
Herbig, W. 228.
Herzig, J. 170.
Hess, W. 177.
Hinsberg, O. 182. 184.
Hochstetter, A. 158.
Hönigschmid, O. 218.
Hülsewig 160.
Jennings, W. L. 166.
Jeserich 219.
Johnson, F. M. G. 154.
Jolly, L. 197.
Kahn, R. H. 200.
Kalle & Co. 235.
Kinzel, W. 203.
Kippe, O. 172.
Klöss, K. 157.
Kohn, M. 158.
Kondakow, J. 164.
Kuenen, J. P. 138.
Kühling, O. 154.
Kümmell, G. 139.
Kusý von Dúbrav, L. Ritter 163.
Lagodzinski, K. 168.
Langer, F. 208.
Lauch, R. 235.
Lawrow 197.
Leboucq, G. 196.
Leduc, St. 196.
Lehnkering, P. 222.
Lemmermann, O. 206.
Lemoult, P. 142.
Leschtsch, M. 194.
Lindner, P. 228.
Lippmann, E. v. 226.
Lipschitz, A. 167.
Löster, H. 234.
Löwenstamm, W. 156.
Magini, R. 141.
Manley, J. J. 145.
Marc, R. 143.
Marek, J. 191.
Mazé 200.
Mc Clung 140.
Mendelejeff, D. J. 137.
Meunier, G. 228.
Meunier, St. 149.
Meyer, R. J. 150. 154.
Mohr, E. C. J. 193.
Moody, G. T. 152. 153.
Moor, W. O. 225.
Moore, C. W. 163.
Müller, E. 145.
Müller, W. J. 146.
Mugdan, M. 143.
Nabokich, A. J. 194.
Nedokutschaeff, N. 193.
Nestler, A. 203.
Netolitzky, F. 205.
Nobbe, F. 207.
Nürnberg, A. 188.
Oesterle, O. A. 168.
Otto, R. 203.
Palmaer, W. 232.
Partheil, A. 220.
Pellet, H. 228.
Perkin, W. H. 218.
Pfeil, P. 197.
Pietrusky, K. 226.
Pollak, J. 170.
Přibram, R. 208. 209.
Raikow, P. N. 153.
Remfry, F. G. P. 159.
Reuter, M. 171.
Richter, L. 207.
Richter, O. 201.
Rimini, E. 213.
Rivals, P. 212.
Rosenheim, A. 156.
Rosenthaler, L. 169. 193. 211.
Roure-Bertrand fils 165.
Ruhemann, S. 164.
Runge, C. 138.
Rupp, E. 215. 217
Rušnov, P. v. 163.
Russell, E. J. 146.
Santi, L. 198.
Schindelmeiser, J. 164.
Schittenhelm, A. 189.
Schmidt, G. 166.
Scholz, A. 202.
Schreuer, M. 199.
Schröter, F. 189.
Schulze, E. 190.
Schumacher-Kopp 217
Schuyten, M. C. 139. 176.
Schwantes, E. 182.
Seegen, J. 195.
Seelhorst, C. v. 206.
Seidell, A. 150.
Shepherd, E. S. 210.
Siermann, E. 226.

'Sigmond, A. von 207.
Simon, L. J. 145.
Sjollema, B. 206.
Soetbeer, F. 198.
Spitzauer, K. 167.
Sprankling, C. H. G. 162.
Steele, B. D. 154.
Sternberg, W. 191.
Stieglitz, J. 210.
Stingl, J. 210.
Stoermer, R. 170. 171. 172.
Stolle, F. 227.
Stollé, R. 187. 188.
Tammann, G. 152.
Tarugi, N. 216. 217.
Thiele, J. 162.
Thoms, H. 225.
Thorpe, J. F. 159.
Timeus, G. 202.
Titoff, A. 142.
Tollóczko, St. 147.
Tschirch, A. 166.
Utz 219. 222.
Van der Wielen, P. 208.
Vandevelde, A. J. J. 196.
Van Itallie, L. 205.
Van Rijn, W. 215.
Veley, V. H. 145.
Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vorm. Menier J. N. Reithoffer 236.
Verweij, A. 206.
Wasilieff, M. K. 227.
Weber, J. 145.
Wegscheider, R. 163.
Wendel, F. 154.
Wetzel, G. 189.
Winterstein, E. 190.
Wohl, A. 185. 186.
Wohlgemuth, J. 198.
Zwerger, R. 179.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 11. Januar 1904.

12k. M. 18168. **Cyanverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-, insbesondere — aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali. Dr. Hermann Mehner, Berlin. 14/5. 1900.

12i. D. 13678. **Kaliummagnesiumcarbonat**, Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden —; Zus. z. Pat. 135329. Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg 28/5. 1903.

12o. F. 17323. **Hydroschweflige Säure**, Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der — mit Aldehyden. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/2. 1903.

12o. F. 17385. **Cyanacetylcyanamid**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 13/3. 1903.

22f. M. 23816. **Bleiweiss**, Verfahren zur Herstellung von — unter Verwendung der bei der Spiritus- und Presshefefabrikation sich verflüchtigenden Gärungsdämpfe. Dr. Albert Munsche, Altona, Elbe. 16/7. 1903.

40a. A. 10063. **Schlacken**, Verfahren zur Verarbeitung von im Bleihüttenbetriebe fallenden, Zinksulfid, Eisen und Kieselsäure haltigen — durch Behandeln der Schlacken mit Säure und nachfolgende Röstung. Dr. Rudolf Alberti, Goslar a. Harz. 8/6. 1903.

80b. K. 9367. **Sorelzement**, Verfahren zur Herstellung gefärbten —. Dr. Jakob Abel, Friedrich Janson und Emil Rocke, Mannheim. 8/10. 1902.

80b. F. 16092. **Portlandzement**, Verfahren zur Herstellung von — durch Brennen von wassergekörnter Hochofenschlacke mit oxydierender Flamme. Carl von Forell, Hamburg. 12/12. 1901.

14. Dezember 1904.

1b. G. 17774. **Erze**, Verfahren der magnetischen Aufbereitung von — unter Benutzung eines magnetischen Vorscheideherdes und eines die auf dem Heerde zu oberst geschichteten magnetischen Teilchen des Gutes abhebenden, zweiten Magnetsystems. Bernhard Grätz, Berlin. 5/4. 1902.

4c. B. 33137. **Bunsenbrenner**, Vorrichtung zur Regelung des Gaszuflusses bei —. Adolf Bachner, Frankfurt a. M. 3/12. 1902.

6b. W. 19939. **Getränk**, Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien oder sehr alkoholarmen bierartigen —. Wahl & Henius, Chicago. 2/12. 1902.

8a. E. 8993. **Färben**, Verfahren zum — von Geweben, Wirkwaren u. dgl. Stoffen. Antonio Elósegui, Tolosa. 9/2. 1903.

10b. R. 16992. **Flüssigkeiten**, Verfahren zum Festmachen von —, insbesondere Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, vermittels natriumsilikathaltiger Natronseifen. E. Raynaud, Spy, Belg. 31/7. 1902.

12k. K. 24059. **Ammoniak**, Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von — aus Abwässern durch Einblasen eines heissen Luftstromes. Christoph Kremer, Frankfurt a. M. 21/10. 1902.

22d. F. 17389. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben substantiven —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16/3. 1903.

29b. D. 13249. **Rohwolle**, Verfahren zum Entfetten und Reinigen von — mittels Tetrachlorkohlenstoffs. Délainage Verviétois Peltzer & Co., Renoupré-Verviers. 27/1. 1903.

30g. E. 9354. **Tropfgläser**, Einrichtung an — um die Entnahme gleich schwerer Tropfen von Flüssigkeiten mit verschiedener Oberflächenspannung zu ermöglichen. Dr. Friedrich Eschbaum, Berlin. 15/7. 1903.

40a. K. 25750. **Eisen**, Verfahren zur Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen —; Zus. z. Anm. K. 24788. Alfred Kunze und Dr. Karl Danziger, Zawodzie bei Kattowitz (O.-S.). 4/3 1903.

57b. W. 20113. **Silberhaloidgelatineemulsionen**, Verfahren zur Herstellung photographischer —. Dr. Otto N. Witt, Berlin. 14/1. 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfiguren. 1898. *Preis 10 Mark.*

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. Nr. 3. 20. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

D. J. **Mendelejeff**, *Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers.* Vom realistischen Standpunkte aus ist es unumgänglich, dem Äther Gewicht u. chemische Individualität zuzuschreiben. Der *Äther* kann nicht eine Summe von extrem verd. Gasen und Dämpfen der überall verbreiteten Stoffe sein, da er alles durchdringt, auch nicht der „Urstoff", da dann ein Verschwinden und Umwandeln von Atomen möglich sein müfste. Es mufs ein chemisch bestimmter Körper sein, so leicht, dafs er sich der Anziehungskraft der Fixsterne kraft der Bewegungsgeschwindigkeit seines Moleküls entziehen kann; ohne jede chemische Affinität; seine Diffusionsfähigkeit mufs so grofs sein, dafs er alle Körper zu durchdringen vermag u. sich auf diese Weise jeder Wägung entzieht, obwohl er an sich ein — sehr geringes — Gewicht besitzt. Die Forderung der chemischen Inaktivität ist bereits von Argon u.s.w. erfüllt, hat also nichts überraschendes. Man kann den Äther als inaktives Gas von aufserordentlich niedrigem Atomgewicht annehmen und braucht nicht, wie CROOKES, auf einen „vierten Aggregatzustand" zu rekurrieren. Der Äther ist also das erste Glied der „nullten" Gruppe (A, He etc.) im periodischen System. Vf. stellt diese Gruppe vor die Alkaligruppe, was er ausführlich begründet. Er wagt, nachdem sich das periodische System so oft bei Interpolationen bewährt hat (Sc, Ga, Ge!), eine Extrapolation, d. h. eine Vorhersagung von Elementen, deren Atomgewicht unter dem des Wasserstoffs, des ersten Gliedes der Alkaligruppe, liegt. Vor dem Wasserstoff nimmt er, dem Neon und Helium entsprechend, ein inaktives Element an, das vielleicht mit dem *Coronium* identisch ist, dessen Atomgewicht er zu etwa 0,4 schätzt. Der Äther mufs ein noch kleineres Atomgewicht haben, dessen Gröfse aus dem periodischen System nur mit sehr grofser Unsicherheit (wegen der doppelten Extrapolation) abzuleiten ist ($<0{,}17$). Für den Äther als Element schlägt Vf. vorläufig den Namen *Newtonium* vor.

Damit der Äther von den gröfsten Weltkörpern, deren Masse 50mal so grofs als die der Sonne angenommen wird, nicht mehr festgehalten werden kann, mufs die Geschwindigkeit seiner Moleküle nach der kinetischen Gastheorie 2240 km pro Sekunde sein, sein Atomgewicht wäre dann etwa 1 Millionstel des Wasserstoffs (dabei ist die Temperatur des Weltenraumes zu —80° angenommen).

Auf Grund dieser Entwicklungen versucht Vf. eine realistische *Erklärung der Radioaktivität*, die die „metachemische" „verschwommene" Elektronentheorie nicht benötigt. Die radioaktiven Elemente mit ihren abnorm hohen Atomgewichten (U, Th, Rd) besitzen als grofse Massencentren die Fähigkeit, relativ viel Ätheratome festzuhalten, ohne sie chemisch zu binden. Der Ein- und Austritt der Äthermoleküle ist von jenen Störungen des Äthermediums begleitet, welche die Lichtstrahlen bilden. Auch das *Phosphoreszieren* der in fl. Luft eingetauchten Körper läfst sich leicht durch die gesteigerte Absorption und Kondensation von Ätheratmolekülen erklären.

In dem Aufsatz sind eine Fülle von originellen und anregenden Gedanken ein-

gestreut, z. B. vermutet Vf. die Existenz eines fünften Halogens — entsprechend den fünf Alkalielementen — mit einem Atomgewicht von etwa 3. (Prometheus **15**. 97—102. 121—25. 129—34. 145—51. St. Petersburg.) ROTH-Berlin.

G. Bodländer, *Chemische Gleichgewichte.* Bericht über Arbeiten, chemische Gleichgewichte betreffend, aus dem 1. Halbjahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 102—6. 15/11. 1903.) WOY.

J. P. Kuenen, *Wechselseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. II.* (Vgl. Z. physik. Ch. **28**. 342; Philos. Mag. [5] **48**. 180; C. **99**. I. 867.) Bei einem System von 2 Fll. mit einer Dampfphase kann einerseits bei bestimmter Temperatur vollständige Mischbarkeit der beiden fl. Phasen eintreten (kritischer Punkt fl.—fl.) oder aber (wie bei Äthan-Methylalkohol) zuvor der kritische Punkt fl.—gasförmig für eine Schicht erreicht werden. Vf. hat diese Verhältnisse in Fortsetzung seiner früheren Arbeit namentlich mit Rücksicht auf den Einfluſs des Druckes auf den Punkt vollständiger Mischbarkeit näher unters. u. teilt die Temperaturdruckkurven für folgende Kombinationen mit: Methylalkohol mit Äthan, Propan, Butan, Pentan, Hexan; Äthylalkohol mit Hexan; CS_2 mit verschiedenen AA.; Triäthylamin u. W., Diäthylamin u. W. Steigt man in der A.-Reihe aufwärts, so wird die Temperatur, bei welcher Entmischung eintritt, immer niedriger. Zunehmender Druck kann die gegenseitige Löslichkeit erhöhen oder erniedrigen. Wenn Triäthylamin u. W. bei 18° (dem unteren kritischen Punkt) vollständig mischbar werden, so gilt dies nur für einen Druck, der dem Dampfdruck des Systems bei dieser Temperatur gleich ist; könnte man den Druck tiefer herabsetzen, so würden noch unter 18° die Schichten wieder auftreten.

Die verschiedenen Fälle, welche hinsichtlich des Einflusses von Druck u. Temperatur existieren, lassen sich in folgende Gruppen bringen: 1. Oberer kritischer Punkt, Druck mischt die Fll. Beispiel: Propan-Methylalkohol. 2. Oberer kritischer Punkt, Druck trennt die Fll. Beispiele: Phenol und W., Hexan oder Pentan und Methylalkohol. 3. Unterer kritischer Punkt, Druck mischt die Fll. Beispiele: Äthan und Äthyl- oder Propylalkohol, Triäthylamin u. W. 4. Unterer kritischer Punkt, Druck trennt die Fll. (als stabile Form nicht möglich). · Die Beobachtung LEHFELDTs, daſs bei teilweise mischbaren Fll. wenigstens die eine abnormer Natur ist, hat sich bestätigt. (Philos. Mag. [6] **6**. 637—53. 1/12. 1903. Dundee. Univ. College.) MITTASCH.

C. Runge, *Beziehung zwischen Spektrum und Atomgewicht.* (Vgl. Physikalische Zeitschrift **4**. 752; C. **1903**. II. 1357.) Um Gesetzmäſsigkeiten zwischen den Spektren der Elemente und ihren Atomgewichten aufzufinden, ist es notwendig, sich völlig auf homologe Linien zu beschränken. Diese Forderung hat M. WATTS bei seiner Berechnung des Atomgewichtes des Ra, und zwar nach beiden von ihm angegebenen Methoden (s. Philos. Mag. [6] **5**. 203; **6**. 64; C. **1903**. I. 55; II. 331) auſser acht gelassen und darum nur zufällig den experimentell gefundenen Wert erhalten. Vf. zeigt, daſs man nach beiden Methoden ebenso gut einen beliebigen anderen Wert finden kann. Beschränkt man sich auf homologe Linien, so ist zu erkennen, daſs die beiden Beziehungen von WATTS nicht gelten. Nach seinem 2. Gesetz erhält man für Ra Werte zwischen 177 und 233, je nachdem man sein Atomgewicht von Mg, Ca, Sr oder Ba aus berechnet. Das vom Vf. zusammen mit PRECHT angegebene Verf. (s. Philos. Mag. [6] **5**. 476; Physikalische Zeitschrift **4**. 285; C. **1903**. I. 1075) steht mit den Tatsachen besser im Einklang. (Philos. Mag. [6] **6**. 698—701. 1/12. [Okt.] 1903. Hannover. Techn. Hochsch.) MITTASCH.

Berthelot, *Galvanische Ketten, die auf der Wechselwirkung von Salzlösungen*

und metallischen Elektroden beruhen. Der Vf. gibt in 10 Abschnitten eine Zusammenstellung seiner auf diesen Gegenstand bezüglichen, in den C. r. d. l'Acad. des sciences veröffentlichten Unterss. (Vgl. C. 1903. II. 174. 283. 274. 674. 784.) (Ann. Chim. Phys. [7] 30. 433—554. Dez. 1903.) MITTASCH.

G. Kümmell, *Isohydrie als Hilfsmittel zur Bestimmung der Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte.* Um in einer konzentrierteren Lösung eines ternären Elektrolyten vom Typus des $MgCl_2$ die Konz. und Geschwindigkeit der einzelnen Ionen (Mg, Cl, MgCl) zu finden, kombiniert Vf. die Best. des Leitvermögens und der Überführungszahl mit dem Prinzip der Isohydrie; er sucht z. B. die isohydrischen KCl-Lagg., aus denen er die Werte für Cl entnimmt. Aus einer einfachen Rechnung mit den bekannten Beweglichkeiten des Cl- u. Mg-Ions ergibt sich, daſs die Beweglichkeit des MgCl-Ions höchstens 23 sein kann (bei 25°), und daſs in einer $^1/_{10}$-n. Lsg. keine MgCl-Ionen mehr vorhanden sein können. Auf die durch Kombination mit der von HITTORF bestimmten Überführungszahlen des $MgCl_2$ gefundenen absoluten Werte der MgCl-Ionenzahl legt der Vf. weniger Gewicht, weil sich vielleicht noch höhere Ionenkomplexe in Lsg. befinden (die Überführungszahl erreicht den theoretischen Wert erst in sehr groſsen Verdünnungen!). Vf. glaubt annehmen zu dürfen, daſs μ_{MgCl} zwischen 0 u. 10 liegt (bei 25°), u. die Konzentration der MgCl-Ionen in einer 2-n. Lsg. etwa 0,8, in einer 1,5-n. ca. 0,45, in einer 1-n. ca. 0,2, einer 0,5-n. ca. 0,05 ist. (Z. f. Elektrochemie 9. 975—77. 17/12. [Oktober.] 1903. Rostock.) ROTH-Berlin.

J. F. Bottomley, *Die Molekularformeln einiger geschmolzenen Salze, wie sie durch ihre molekulare Oberflächenenergie bestimmt werden.* Die elektrolytische Leitfähigkeit geschmolzener Salze hat sich nicht befriedigend erklären lassen, aber man konnte erwarten, daſs infolge der Anwesenheit komplexer Moleküle Ionisierung eintreten würde. Zwecks Prüfung dieser Verhältnisse wurden auf Rat von Sir WILLIAM RAMSAY Messungen ausgeführt betreffend die Veränderung der kapillaren Zunahme mit der Temperatur. Bestst. mit $LiNO_3$, $AgNO_3$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $ZnCl_2$ und $SnCl_2$ waren infolge experimenteller Schwierigkeiten unbefriedigend, günstige Resultate wurden nur mit *Natriumnitrat* und *Kaliumnitrat* erhalten. Als Durchschnittswert für K lieferte, statt 2,12 des normalen Wertes für sich nicht associierende Substanzen, $NaNO_3$ 0,503 u. KNO_3 0,445. Hieraus ergibt sich, daſs 9 oder 10 Mol. des einfachen Salzes $NaNO_3$ oder KNO_3 zu einem Komplex polymerisiert sind, und man kann mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daſs ein Teil des Salzes durch die komplexen Moleküle eines anderen Teils ionisiert wird. (Proceedings Chem. Soc. 19. 272. 11/12. [3/12.*] 1903.) HENLE.

M. C. Schuyten, *Kleiner Beitrag zum Studium der Ionenlehre.* Von dem Gedanken ausgehend, daſs es möglich sein müsse, die Ionen auf mechanischem Wege abzuscheiden, hat Vf. gleiche Mengen einmal einer Verbindung von Antipyrin mit $CdCl_2$, nämlich des Doppelsalzes $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot CdCl_2$, ein zweites Mal eines Gemisches von 2 Mol. Antipyrin mit 1 Mol. $CdCl_2$ in derselben Menge H_2O gel. und die resultierenden Lagg. jedesmal in derselben Weise mit Chlf. ausgeschüttelt; auſserdem wurden sie auf ihre D. untersucht. Es ergab sich folgendes: 1. Die D. der wss. Lsg. des Gemisches $2C_{11}H_{12}ON_2 + CdCl_2$ ist kleiner als die der Verb. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot CdCl_2$. — 2. Unter gleichen Umständen wird durch Chlf. aus der Lsg. des Gemisches mehr Alkaloid abgeschieden als aus der Lsg. der Verb. — 3. Je mehr die Verdünnung zunimmt, desto gröſsere Alkaloidmengen lassen sich aus der Verb. ausschütteln, ein neuer Beweis für die bekannte Tatsache, daſs Verdünnung die Ionisierung befördert. — 4. Je stärker die Lsg. des Gemisches verd. wird, desto

schwieriger vereinigen sich die Komponenten zu der entsprechenden Verb. — Aus 1. u. 2. ersieht man, daſs das Amin in der Verb. sich teilweise anders verhält als das Amin in dem Gemisch; eine Erscheinung, die auf die Ionisierung zurückzuführen ist. (Handelingen van het zevende Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres gehouden te Gent op 27 Sept. 1903. 5 SS.; Sep. v. Vf.) HENLE.

Mc Clung, *Einfluſs der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen in Luft.* (Vgl. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. III. 191; C. **1903**. II. 1359.) Die Geschwindigkeit folgt zwischen 15 und 300° demselben Gesetz $dn/dt = -an^2$, wo n die Zahl der Ionen und a der mit der Temperatur wachsende Koeffizient der Wiedervereinigung ist. (Philos. Mag. [6] **6**. 655—66. 1/12. [29/7.] 1903. Cambridge. CAVENDISH Lab.) MITTASCH.

A. F. Girvan, *Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff und das Trocknen der Gase durch Abkühlung.* Die Verss. wurden angestellt, um zu erfahren, ob das bei niederen Temperaturen erfolgende Trocknen eines explosiven Gemisches von CO mit O genügt, um zu verhindern, daſs die Gase, nachdem sie die gewöhnliche Temperatur wieder erlangt haben, beim Durchschlagen des elektrischen Funkens sich miteinander vereinigen. In den durch flüssige Luft oder durch feste CO_2 + A. abgekühlten Gasgemischen wurde durch den elektrischen Funken eine Explosion nicht hervorgebracht. War das Gasgemisch nur auf —15° abgekühlt, so veranlaſste schon der erste Funken stets eine Explosion, nach dem Abkühlen auf —50° war dies nicht mehr der Fall. Nach dem Trocknen zwischen —50 und —35° brachten schwache Funken das Gemisch in der Regel nicht zur Explosion, starke Funken aber stets; indes war ein einziger starker Funken häufig ohne Einw., wogegen beim Durchleiten des zweiten oder dritten regelmäſsig Explosion erfolgte. — Die durch starke Funken in zwischen —50 und —35° getrockneten Gasen hervorgebrachte Explosion zeigte einen wesentlich anderen Charakter als die bei feuchten Gasen zu beobachtende Explosion. Während letztere äuſserst lebhaft und heftig erfolgt und einen metallischen Ton hervorbringt, findet erstere ruhig statt; die Explosionswellen pflanzen sich oft ganz langsam innerhalb des Gefäſses fort, und das in den kühleren Teilen des App. befindliche Gas erweist sich als unverändert.

Wurde durch das Gemisch von CO und O, nachdem es zuvor auf —80° abgekühlt worden, ein Ag- oder Au-Draht hindurchgeleitet und dieser durch einen elektrischen Strom zur Rotglut erhitzt und dann geschm., so fand eine sichtbare Vereinigung des Gasgemisches nicht statt. — Um festzustellen, ob Pt eine katalytische Wirkung ausübt, wurde eine Spule aus Pt-Draht in den App. eingeschaltet. War das explosive Gemisch auf ca. —35° abgekühlt, so brachte das Pt bei Rotglut eine ruhige und schwache Explosion hervor. War das Gemisch dagegen zwischen —80 und —180° getrocknet, so wirkte das Pt zwar auch noch katalytisch und glühte einige Sekunden lang, ein anderes Zeichen einer chemischen Einw. war aber nicht zu beobachten. Nach Aufhören des Glühens wurde die Spule einige Minuten hindurch auf Weiſsglut gehalten und das durch den App. geleitete Gas analysiert; ungefähr $^1/_8$ des Gemisches wurde von Ätzkalilsg. absorbiert, wogegen der Rückstand sich noch als explosiv erwies.

Es wurde schlieſslich in den abgekühlten Gemischen auf Anraten von Sir WILLIAM RAMSAY der Feuchtigkeitsgehalt berechnet. Wenn der Dampfdruck des W. geringer ist als etwa 0,03 mm, wie es bei einem auf —50° abgekühlten Gemisch der Fall ist, so explodieren die Gase nicht; ist der Dampfdruck geringer als etwa 0,16 mm, so ist die Explosion sehr schwach. Im ersten Fall beträgt die Menge des anwesenden Wasserdampfes ungefähr $^1/_{24000}$, im zweiten ungefähr $^1/_{5000}$ des Volumens; bei —61° würde die Wasserdampfmenge ungefähr $^1/_{100000}$ des Gas-

volumens betragen. Es scheint, dafs bei gewöhnlicher Temperatur eine Explosion des Gemisches beim Durchschlagen des elektrischen Funkens nicht stattfindet, wenn auf 24000 Mol. Gas weniger als 1 Mol. Wasserdampf kommt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 236—38. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

Lord Blythswood und **H. S. Allen**, *Radiumstrahlung und Kontaktelektrisität.* Wird Luft zwischen zwei isolierten Platten aus verschiedenem Metall der Strahlung einer radioaktiven Substanz ausgesetzt, so nehmen die Platten eine je nach der Natur der Metalle verschiedene Potentialdifferenz an. Vff. haben dieselbe mit dem Quadrantelektrometer gemessen, indem sie zwei Pb-Scheiben benutzten, auf deren eine das zu untersuchende Metall aufgelegt wurde. Der ganze App. bestand aus Pb; um Komplikationen durch die Ra-Emanation auszuschliefsen, wurde das Ra-Präparat mit einem Al-Blättchen als Decke versehen, durch welches nur die α- u. β-Strahlen dringen. Die Metallplatten müssen sorgfältig gereinigt und geglättet sein. Die Potentialdifferenzen sind unter den Versuchsbedingungen etwas kleiner, als wenn die eine Elektrode ganz aus dem anderen Metall besteht, doch wird die Aufeinanderfolge der Spannungsreihe hierdurch kaum geändert. Dieselbe ist folgende:

	Zn	Al	Sn	Bi	Sb	Fe	Cu	Ag	Au	Pt
Potential d. oberen Platte	+0,05	+0,05	—0,05	—0,07	—0,09	—0,14	—0,15	—0,20	—0,20	—0,24
Potential d. unteren Platte . .	—0,15	—0,14	+0,07	+0,11	+0,16	+0,23	+0,25	+0,33	+0,36	+0,40

Im stärksten Vakuum ist die Potentialdifferenz dieselbe wie im Luftraume. (Philos. Mag. [6] **6**. 701—7. 1/12. 1903. Renfrew. BLYTHSWOOD Lab.) MITTASCH.

R. Magini, *Beziehung zwischen der Doppelbindung und der Absorption im ultravioletten Spektrum.* (Vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 87. 260; C. **1903**. II. 718. 1329.) Unter Hinweis auf die früheren Ergebnisse eigener Unterss. u. der von PAUER (Beibl. WIED. Ann. **1897**. 61) über das Bzl., Pyridin etc. kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs die intensive Absorption in allen diesen Verbb. durch die Doppelbindungen bedingt wird. Diese Annahme wurde bestätigt bei einem vergleichenden Studium von *Allylalkohol* mit *n-Propylalkohol*, von *Allylacetat* mit *Propylacetat*, von *Maleïnsäure* mit der *Mesoweinsäure* und von *Fumarsäure* mit der *Traubensäure*; der enorme Unterschied in dem Absorptionsvermögen aller dieser Verbb. läfst sich nur auf den Einfluſs der Doppelbindungen zurückführen. Die starke Absorption mit Banden im ultravioletten Teile des Spektrums und das hohe Brechungsvermögen im sichtbaren Teile desselben stehen offenbar in enger Beziehung, wie Vf. näher darlegt. Jedenfalls hat mit dem Phänomen der Absorption die Natur der das Molekül einer Verb. bildenden Gruppen sehr wenig zu tun, vielmehr hängt dasselbe vorwiegend ab einerseits von der molekularen Konfiguration, andererseits von der Natur der Bindungen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 356—62. 8/11. 1903. Pisa. Physik. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Ch. Féry, *Temperatur der Flammen.* Die gewöhnliche Messung von Flammentemperaturen durch Einführung eines kleinen festen Körpers leidet an Übelständen wie Strahlungsverlust, Veränderung des Metalls durch Kohle etc. Dafs auch die Geschwindigkeit der aufsteigenden Flammengase von grofser Bedeutung ist, zeigt ein dünner Pt-Draht, der im Bunsenbrenner schmilzt, während die daraus entstandene Perle erstarrt, da sie dem Gase ein Hindernis bietet, durch welches die

Geschwindigkeit stark herabgesetzt und die Wärmeabgabe des glühenden Pt nicht genügend rasch kompensiert wird. Die Temperatur des Bunsenbrenners kann mithin nicht unter 1780° sein. — Vf. verwendet zur Temperaturmessung den Faden einer Glühlampe, der auf beliebige Temperatur gebracht, und deren Licht auf die zu untersuchende und mit NaCl versehene Flamme geworfen wird. Wenn ein dahinter befindliches Spektroskop die Umkehr der D-Linie anzeigt, ist die Temperatur der Flamme gleich der des Glühlichtfadens, die mittels des Absorptionspyrometers des Vfs. gemessen wurde. Auf diese Weise wurden folgende Flammentemperaturen ermittelt:

Bunsenflamme mit voller Luftzufuhr 1871°, mit halber Luftzufuhr 1812°, ohne Luftzufuhr 1712°; Acetylenflamme 2548°; Alkoholflamme 1705°; A. im Bunsenbrenner (Denayrouselampe) 1862°; derselbe mit 50% Bzn. 2053°; H frei an der Luft brennend 1900°; Leuchtgas-O-Flamme 2200°; Knallgasflamme 2420°. Die Methode schließt die Annahmen ein, daß keine Luminescenz stattfindet, und daß das Emissionsvermögen der Flammen für die Wellenlänge der D-Linie (oder anderer Metalllinien) = 1 ist; die letztere Voraussetzung wird durch den Vers. bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 909—12. [30/11.* 1903.].) MITTASCH.

P. Lemoult, *Über eine neue Methode zur Berechnung der Verbrennungswärmen und über einige ihrer Folgerungen.* Früheren Mitteilungen des Vfs. zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 895; **137**. 515. 656; C. **1903**. I. 1114; II. 1048. 1234) lassen sich die Verbrennungswärmen der KW-stoffe und deren Sauerstoffderivate in der Weise berechnen, daß man die Werte, welche den elementaren und funktionellen Gruppen eigen sind, zusammenzählt. Diese Methode hat den Vf. jetzt zu den folgenden, allgemeinen Formeln geführt. Die Verbrennungswärme s irgend eines acyklischen oder cyklischen KW-stoffes ohne Doppelbindung (mit Ausnahme von Trimethylen) ergibt sich sich aus der Formel $s = f(C_xH_y) = 102_x + 55/2_y$. Bei den KW-stoffen mit mehrfachen Bindungen erweitert sich die Formel noch durch die Konstante K, die bei den KW-stoffen mit einer Doppelbindung 28 Kal., bei denjenigen mit einer dreifachen oder mit mehreren Doppelbindungen 57 Kal. beträgt: $s = f(C_xH_y) = 102_x + 55/2_y + K$. Die Verbrennungswärmen der Sauerstoffderivate berechnen sich endlich nach der Formel: $s = f(C_xH_yO_r) = 102_x + 55/2_y - \Sigma p\varphi + K$, wobei K u. φ wie nachstehend zu bewerten sind.

	Gesättigte Verbb.	Äthylenverbb.	Acetylenverbb.	Äthylen-Acetylenverbb.
p = 0 (KW-stoffe)	$K_1 = 0$	$K_2 = 28$	$K_3 = 57$	$K_4 = 45$
p nicht = 0	$K_1 = 0$	$K_2 = (28—12)$	$K_3 = (57—12)$	—

Bei tertiären AA. erfordert K_2 20 Kal., bei Säureanhydriden 4 Kal. φ berechnet sich bei primären und sekundären AA. zu 45, bei tertiären AA., Phenolen etc. zu 51, bei ÄÄ. und Acetalen zu 38, bei Aldehyden zu 39, bei Ketonen zu 45, bei SS. zu 106/2, bei Säureanhydriden zu 141/3, bei Estern zu 90/2, bei Chinonen zu 38, bei Anthrachinon zu 0 Kal. Als Beispiel diene Acetylessigsäuremethylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$: $5 \times 102 + 4 \times 55 - 45 - 90 = 595$ Kal.; gefunden: 594 Kal. — Die letztere Formel, welche die alte Berechnungsart ersetzt und die gleichen Resultate wie diese liefert, läßt eine Reihe von Schlußfolgerungen thermochemischer Natur zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 979—82. [7/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Alexander Titoff, *Negative Katalyse im homogenen System.* Vf. studiert die Oxydation von Natriumsulfitlsgg. (meist $^1/_{140}$-n.) durch gel. Sauerstoff bei 0°. Die Geschwindigkeit der Rk. ist von der Reinheit des W. enorm abhängig. Durch sorgfältige Dest. und Behandlung des W. sinkt die Geschwindigkeit im Laufe der

Arbeit um mehr als das Hundertfache. Die Rk. ist wahrscheinlich bei dem reinsten W. des Vfs. noch durch die Ggw. von minimalen Mengen von Cu- und Fe-Salzen katalytisch beschleunigt. Die Wirkung der — positiven und negativen — Katalysatoren wird durch Vergleich mit den täglich wiederholten Verss. in demselben W., das zur Herst. der Lagg. benutzt wird, gemessen. Die Rk. ist bezüglich des Na_2SO_3 von der ersten Ordnung und von der Konz. des Sauerstoffs in weiten Grenzen unabhängig.

$CuSO_4$ ist ein positiver Katalysator von enormer Stärke. Ein Mol. in einer Milliarde Liter W. erhöht die Geschwindigkeit auf das 1,3-fache. Die Wirkung ist der zugesetzten Kupfermenge angenähert proportional; sie ist 30-mal so stark als diejenige des stärksten bisher bekannten Katalysators. Sonst untersuchte Schwermetallsalze ($AgNO_3$, $MnSO_4$, $K_2Cr_2O_7$) sind 2—8000-mal schwächer; $HgCl_2$ und Na_2SO_4 sind fast wirkungslos. Bei anderen, wie $AuCl_3$, $FeSO_4$, K_2PtCl_6 wächst oder sinkt die Wirkung mit der Zeit. NaOH verzögert die Rk. ($^1/_{10\,000}$-n. NaOH auf $^1/_6$ der Geschwindigkeit in reinem W.). CO_2 beschleunigt, die Beschleunigung nimmt mit der zugesetzten Menge anfangs zu, geht (für $^1/_{400}$ Mol. im Liter) durch ein Maximum und sinkt dann wieder. Bei HCl treten dieselben Erscheinungen, aber in geringeren Konzz. auf. Das Maximum liegt bei einer $^1/_{3000}$-n. Lag. Eine $^1/_{140}$-n. Lag. drückt die Oxydation praktisch auf Null herab.

Mannit verzögert die Oxydation stark. Man muß annehmen, daß die Wirksamkeit der negativen Katalysatoren darin besteht, daß sie positive Katalysatoren zerstören oder binden. (Luther.) Zwischenrkk. können niemals negative Katalyse hervorrufen. Unter diesen Gesichtspunkten lassen sich die Verss. des Vfs. qualitativ, zum Teil auch quantitativ darstellen: die Geschwindigkeitskonstante sinkt annähernd proportional dem Mannitzusatz. $^1/_{100\,000}$ Mol. im Liter erniedrigt die Konstante auf die Hälfte. Um die positive Wirkung des $CuSO_4$ aufzuheben, sind bei $5—2 \times 10^{-6}$-n. $CuSO_4$-Lag. 1800 Mol. Mannit pro $CuSO_4$-Mol. nötig.

Bei größeren Cu-Mengen ist die Wechselwirkung zwischen Mannit und $CuSO_4$ komplizierter; auch sind die Resultate nur bei relativ großem Mannitüberschuß reproduzierbar. — $SnCl_4$ verlangsamt ebenfalls stark. Bei Zusatz von $^1/_{10\,000}$ Mol. $SnCl_2$ ist die Geschwindigkeit der Oxydation praktisch Null, bei Zusatz von $^1/_{100\,000}$ sehr gering. Bei Zusatz von $CuSO_4$ und $SnCl_4$ ergeben sich komplizierte Verhältnisse, Abhängigkeit von Reihenfolge und Zeit des Zusatzes etc. $NaNO_2$ wirkt zehnmal schwächer verzögernd als Mannit, KCN stärker. Auch andere Substanzen, die mit Cu-Salzen Komplexe bilden, verzögern die Rk. Daß sich die Wirkungen von positiven u. negativen Katalysatoren nicht einfach superponieren, folgt daraus, daß der gleiche Mannitzusatz zu zwei gleich stark beschleunigenden $CuSO_4$- und HCl-Lagg. ganz verschieden ist: die Wirkung der HCl wird fast viermal so stark kompensiert als die des $CuSO_4$. (Z. f. physik. Ch. **45**. 641—83. 15/12. 1903. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) Roth-Berlin.

Anorganische Chemie.

M. Mugdan, *Formel der Caroschen Säure.* Vf. hatte bei seiner Arbeit über die Carosche S. (Z. f. Elektrochemie **9**. 719; C. **1903**. II. 787) die zweite Publikation von Price (Trans. Ch. S. **83**. 543; C. **1903**. I. 1116), die ebenfalls für die Formel $H_2S_2O_9$ (oder $H \cdot HSO_5$) spricht, übersehen. Eine Entscheidung darüber, ob die Carosche S. einbasisch von der Formel H_2SO_5 oder zweibasisch von der Formel $H_2S_2O_9$ ist, bringen weder die Verss. von Price, noch diejenigen des Vfs. (Z. f. Elektrochemie **9**. 980. 17/12. [Nov.] 1903. Nürnberg.) Roth-Berlin.

Robert Marc, *Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur.*

(Vorläufige Mitteilung.) Zu seinen Unterss. benutzte Vf. zwei RUHMERsche runde Zellen I und II und eine von ihm konstruierte III. Diese stellte er dadurch her, daſs er zwei vergoldete Neusilberstangen auf einer Glasplatte so befestigte, daſs ein Spalt zwischen ihnen blieb. In diesen wurde das Selen bei 220° gegeben. Die Belichtung geschah durch das Glas. Einfarbiges Licht lieferte ein stark dispersierendes Prisma oder in anderen Versuchen gefärbte Gläser. Die Zelle konnte gekühlt und erwärmt werden. SALE hat behauptet, daſs die Empfindlichkeit $= \frac{\text{Abnahme} \times 100}{\text{Dunkelwiderstand}}$ von rot nach violett abnimmt. Nach dem Vf. ist dieses einfache Gesetz nicht ohne weiteres gültig, sondern wird beeinfluſst durch 1. die Temperatur, welche die relative Empfindlichkeit für die einzelnen Farben verschiebt, 2. durch die Stromstärke, resp. Spannungsänderung. Vorhergehende Belichtung mit intensivem weiſsem Licht oder dauernde mit blauem ändert die Empfindlichkeit für rotes, nicht dagegen die für blaues, falls man mit rotem vorher belichtet. Aus Tafel I des Originals ersieht man, daſs die Einw. des Lichtes auf die trägen Zellen eine ganz allmähliche ist, so daſs das Maximum erst nach 6—7 Stdn. erreicht wird. Die Endeinstellung ist für rot sehr von der Vorbehandlung abhängig, nicht für blau. SIEMENS nennt bei der Erwärmung seinen Widerstand vergröſserndes „nichtmetallisches“, RUHMER weiches Selen, Vf. Modifikation A, Selen dagegen, welches bei Erwärmung seinen Widerstand verkleinert, nennen sie resp. metallisches, hartes, Modifikation B. A ändert seinen Widerstand ständig, bis bei 217° die Aufnahme der latenten Wärme stattgefunden hat, dann geht der Widerstand plötzlich für den von 17° zurück. Kühlt man dies Selen im Dunkeln ab, so steigt der Widerstand anfangs sehr stark, sinkt aber von 8° an wieder u. nimmt die Eigenschaften von B in jeder Beziehung an. Nach dem Wiedererwärmen zeigt das Selen das ursprüngliche Verhalten. B leitet besser, ist weniger lichtempfindlich, verliert bei Abkühlung an Widerstand, geht wohl bei 70° in Modifikation A über. Erwärmen von B über 210° und Abkühlen von A unter —40° bringt dauernde Umwandlung in die entgegengesetzte Modifikation hervor. B ist unter 8°, A über 70° stabil; A geht sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur in B über, was durch weiſses und rotes Licht beschleunigt, durch blaues verzögert wird. Licht befördert die B. der besser leitenden Modifikation B, bei Dunkelheit tritt Rückverwandlung in A ein. Mit der Temperatur ändert sich indessen nicht nur der Widerstand, sondern auch die Lichtempfindlichkeit des Selens, verschieden für die einzelnen Lichtarten. Bei Zelle I und II kommt die Tiefenwirkung, bei III lediglich Oberflächenwirkung in Betracht. Bei III wuchs die Empfindlichkeit für rotes Licht bis +20°, sank bis 8°, von wo sie wieder bis 0° zu steigen begann. Von da ab fällt sie stetig. Für blaues Licht wuchs die Empfindlichkeit bis 0°, wo sie wieder ein Maximum hatte, während bei 8° ein Anwachsen schon bemerkbar war. Im Gegensatz zu anderen Autoren kommt der Vf. zu dem Resultat, daſs das Selen keine Trägheit besitzt, aber die Einw. des Lichts erstreckt sich über die ganze Zelle und dringt in die Oberfläche ein. Wenn der Selenspalt gleichmäſsig belichtet wird, dann zeigt sich keine Verzögerung, dagegen aber, wenn der Spalt halb verdeckt wird. Beide Modifikationen zeigen die Eigentümlichkeit, daſs die Verringerung des Widerstandes momentan eintritt, die Vergröſserung allmählich.

Theoretisches. Entgegen den Anschauungen BIDWELLs kommt Vf. zu dem Resultat, daſs, wenn Verunreinigung zur Erzielung von Lichtempfindlichkeit nötig ist, diese nur indirekt wirken kann. Gegen die Annahme einer empfindlichen Oberfläche spricht, daſs die Lichtwirkung sich auf die ganze M. erstreckt. Photoströme traten am stärksten bei Modifikation B auf (bis zu $20 \cdot 20^{-6}$ Amp.), wenn die Feuchtigkeit der Luft Zutritt hatte. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 459—74. 30/11. [23/10.] 1903. Berlin. I. Chem. und phys. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

V. H. Veley und **J. J. Manley**, *Die Dichte konzentrierter Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen.* Vff. haben die gelegentlich ihrer Unterss. (Proc. Royal Soc. London **68**. 128; C. **1901**. I. 1259) gefundenen Zahlen der D. von HNO_3 zu einer Tabelle erweitert, welche die Dichten der S. von 62,3—100,0% bei den Temperaturen 4°, 10/4°, 15/4°, 20/4° und 25/4° gibt. Diskontinuitäten zeigen sich bei 63,6% = $HNO_3 \cdot 2H_2O$, bei 70° = $2HNO_3 \cdot 3H_2O$, bei 77,9° = $HNO_3 \cdot H_2O$. Die Eigenschaften der S. bei 94—100% haben Vff. schon Proceedings Chem. Soc. **19**. 196; C. **1903**. II. 326 besprochen. Die Tabelle der Vff. unterscheidet sich von der Tabelle von LUNGE und REY im Höchstfalle um etwa 0,4% = 1/220, und zwar innerhalb 77—86%. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1227—29. 30/11. [2/11.*] 1903. London.)
WOY.

L. J. Simon, *Neue Reaktion des Hydroxylamins.* Versetzt man eine verd. Lsg. eines Hydroxylaminsalzes (Chlorhydrat, Sulfat, Oxalat, Phosphat) oder der freien Base mit einigen Tropfen einer stark verd. wss. Lsg. von Nitroprussidnatrium und einem mäfsigen Überschufs von Natron- oder Kalilauge und erhitzt die Fl. sodann allmählich bis zum Sieden, so färbt sich die anfangs gelbe Fl. unter Entw. von N und N_2O immer dunkler, dann orangerot und schliefslich schön kirschrot, welch' letztere Farbe beim Verdünnen in ein lebhaftes Rosa übergeht. Die Rk. ist sehr empfindlich, verschwindet aber, wie die meisten derartigen Farbenrkk. bald wieder. Durch Alkalien und NH_3 wird die Rk. nicht beeinflufst, wohl aber durch SS. Die Oxime geben die erwähnte Farbenrk. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 986—87. [7/12.* 1903.].)
DÜSTERBEHN.

Erich Müller und **Julius Weber**, *Darstellung von Nitrit durch elektrolytische Reduktion wässriger Nitratlösungen.* Durch Vorverss., bei denen die Kathodenpotentiale, die gel. und gasförmigen Reduktionsprodd. etc. gemessen werden, ergibt sich, dafs an glatten Pt-Elektroden Nitrit stärker depolarisiert als Nitrat, und bei der Elektrolyse reichlich NH_3 entsteht (kein Hydroxylamin). An glatten Cu-Elektroden erhält man wenig übereinstimmende Resultate, während schwammige Cu-Elektroden stets vergleichbare Werte geben u. starke Nitritausbeuten erzielen lassen. Hier depolarisiert Nitrat in äquivalenten Lsgg. anfangs stärker als Nitrit, es entsteht anfangs kaum NH_3, namentlich wenn das Kathodenpotential niedrig gehalten wird. Das erreichen die Vff. dadurch, dafs sie die Kathode von Zeit zu Zeit auf einen Augenblick anodisch polarisieren. Bleibt das Kathodenpotential (gegen eine Decinormalelektrode gemessen) stets unter 1 Volt, und wird nur $^2/_3$ des Nitrats elektrolysiert, so erhält man aus einer 20%ig. Nitratlsg. mit etwa 90% Stromausbeute eine 10%ig. Nitritlsg. Da man die Ausnutzung des Materials nicht weiter treiben darf u. mit kleiner Stromdichte arbeiten mufs $\left(\text{ca. } \frac{0{,}007 \text{ Amp.}}{\text{qcm}}\right)$, ist das Verf. für die Technik kaum brauchbar. — An platinierten Pt-Elektroden schnellt das Kathodenpotential kurze Zeit nach Stromschlufs in die Höhe unter gleichzeitiger, plötzlich eintretender H_2-Entw. An platinierten Pt-Elektroden depolarisiert Nitrit beträchtlich stärker als Nitrat; das Nitrat wird vorwiegend zu NH_3 reduziert.

In einem theoretischen Anhang werden die Ursachen des so verschiedenen Verhaltens der verschiedenen Kathoden diskutiert. Die Vff. kommen zu dem Schlufs, dafs nicht die an Cu-Kathoden auftretende Überspannung die Reduktion des Nitrats zu Nitrit begünstigt, sondern dafs im Cu ein katalytischer Stoff wirksam ist, der im Pt fehlt oder wesentlich geringer ist, dafs das Cu ferner das Nitrat rein chemisch zu reduzieren vermag, das Nitrit weniger. Das wird experimentell durch Schütteln von alkal. u. neutralen $NaNO_3$- und $NaNO_2$-Lsgg. mit Cu-Schwamm bestätigt. Es wird versucht, den Vorgang zu formulieren. Wenn allgemein ein Metall, das rein chemisch die zu reduzierende Verb. reduzieren kann, auch an der Kathode eine

Beschleunigung der Reduktion bewirkt, so hat man in der Wahl des Kathodenmaterials ein Mittel, die Reduktion nur bis zu einer bestimmten Stufe fortschreiten zu lassen. (Z. f. Elektrochemie **9**. 955—67. 10/12. [13/11.] 1903. Dresden.) ROTH-Berlin.

Wolf Johannes Müller, *Elektrolytische Darstellung von Nitriten aus Nitraten.* Vf. findet, dafs amalgamierte Cu-Kathoden die besten Resultate liefern. Da die Ausbeute mit der Konz. steigt, arbeitet er mit heifs gesättigter $NaNO_3$-Lsg. bei 80—90° und 0,005—0,01 Amp. pro qcm. Die Ausbeuten sind gut, bis ein Drittel des Nitrats reduziert ist. Zusatz von gröfseren Nitritmengen schadet. Durch fraktionierte Kristallisation sind Nitrat u. Nitrit nicht zu trennen. Die elektrolytische Nitritdarst. ist also technisch bedeutungslos (s. vorstehendes Ref.). (Z. f. Elektrochemie **9**. 978. 17/12. [23/11.] 1903.) ROTH-Berlin.

Edward John Russell, *Die Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff.* I. As-freier P wurde längere Zeit mit PCl_3 auf 200° erhitzt u. dieses sorgfältig entfernt; das so erhaltene reine Prod. wurde in zugeschmolzenem Glasrohr aufbewahrt, wie auch bei den Verss. die Teile des App. zusammengeschmolzen wurden. Der Fortschritt der Rk. wurde wie bereits von IKEDA und EWAN manometrisch festgestellt. Für die Oxydation des P ist eine geringe Menge W. notwendig; sowohl bei P_2O_5 als Trockenmittel wie bei Ggw. reichlicher Feuchtigkeit ist die Rk. bedeutend verlangsamt; die günstigste Geschwindigkeit liefert das Trocknen des O mit H_2SO_4. Da die B. von Ozon und H_2O_2 an die Ggw. gröfserer Mengen W. gebunden ist, so konnte die durch jene Nebenprodd. bedingte Komplikation vernachlässigt werden. — Vf. untersuchte die Oxydationsgeschwindigkeit bei Anfangsdrucken von ca. $^1/_2$—1 Atmosphäre und berechnete die Geschwindigkeitskoeffizienten unter verschiedenen Annahmen; doch wurden auf keine Weise Werte erhalten, die für die ganze Versuchsdauer konstant waren. In einigen Fällen war der Anfangsdruck zwischen 2 u. 3 Atmosphären; auch bei diesem Druck findet Oxydation, verbunden mit einem schwachen Leuchten, statt, doch erfolgt der Vorgang langsam, bis der Druck von ca. 500 mm erreicht ist; von hier geht die Rk. rascher, bis aller O zur B. von P_2O_5 aufgebraucht ist. Über die während des Gesamtverlaufes auftretenden Zwischenprodd. sollen später genauere Mitteilungen gemacht werden. Beimischung von N verändert den Rk.-Verlauf nicht wesentlich, nur macht sich in der zweiten (rascheren) Stufe nach gewisser Zeit eine Verzögerung geltend, die auf Diffusionserschwerung beruht. — Mit feuchtem O beginnt die Oxydation erst unterhalb 500 mm; die Verzögerung durch W. ist physikalisch, durch die B. einer schützenden Hülle zu erklären. Bei gleichzeitiger Ggw. von N entsteht NH_4-Nitrit und -Nitrat. Die Erscheinungen des „falschen Gleichgewichts" sind nur bei feuchtem O zu beobachten. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 207—8. 14/11. 1903.; J. Chem. Soc. London **83**. 1263—84. 1/12. 1903. Wye. South Eastern. Agricultural College.) MITTASCH.

A. Bolis, *Über die Löslichkeit von Magnesiumammoniumphosphat in Ammoniumcitrat.* Nach Vfs. Verss. ist Magnesiumammoniumphosphat im Mittel zu 0,457% in Ammoniumcitratlsg. löslich. Die Citratlsg. enthielt im Liter 400 g Citronensäure. Warme Citratlsg. wirkt etwas stärker lösend, bis 0,60%. (Chem.-Ztg. **27**. 1151. 25/11. 1903. Mailand.) WOY.

W. T. Cooke, *Die Einwirkung von Wasser und verdünnter Natronlauge auf kristallinisches und amorphes Arsen.* Es wurde das Verhalten des amorphen und kristallinischen *Arsens* gegen H_2O und gegen NaOH bei Ggw. und bei Abwesenheit von Luft untersucht. Der verwandte App. bestand im wesentlichen aus zwei mit Kühler und Gaszuleitungsrohr versehenen Siedegefäfsen, in deren einem das

Arsen sich befand, wogegen das andere die zur Einw. kommende Fl. enthielt; nachdem diese durch Kochen und Durchleiten von H oder CO_2 von Luft befreit war, wurde sie in das As-haltige Gefäfs übergeführt. Die Verss. mit H_2O wurden in einer CO_2-Atmosphäre, die mit NaOH in einer H-Atmosphäre ausgeführt; das amorphe Arsen wurde durch Erwärmen von Arsenwasserstoff erhalten. — Nachdem das zu untersuchende As bestimmte Zeit hindurch mit H_2O bezw. NaOH gekocht war, wurde die resultierende Lsg. durch Asbest filtriert und ihr As-Gehalt durch Titration mit Jodlsg. ermittelt; analoge Verss. wurden alsdann unter Einleiten von Luft angestellt. Die Verss. lehren, dafs die Einw. von H_2O auf amorphes As sowohl bei Ggw. wie auch bei Abwesenheit von Luft sehr gering ist; verd. NaOH wirkt etwas stärker ein, und zwar wächst die Einw. mit der Konzentration des Alkalis. Die Ggw. von Luft ist auch bei Ggw. von NaOH ohne Einfluſs. Kristallinisches Arsen wird bei Ggw. von Luft in erheblich stärkerem Maſse von H_2O und NaOH angegriffen als bei Abwesenheit derselben, in welch' letzterem Falle die Einw. praktisch bedeutungslos ist; ob H_2O allein oder verd. NaOH zur Einw. kommt, macht im Falle des kristallinischen As keinen Unterschied. — Das in Lsg. gegangene Arsen bestand in allen Fällen lediglich aus As_2O_3, das Auftreten von AsH_3 wurde niemals beobachtet. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 243—45. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

L. Bruner und **St. Tołłoczko**, *Über die Löslichkeit des Arseniks und den Molekularzustand seiner Lösung.* Mit Hilfe ihres schon früher beschriebenen App. (Z. anorg. Ch. **35**. 23; C. **1903**. I. 1391) haben die Vff. die Löslichkeit der arsenigen S. von neuem untersucht. Sie verwandten 70—100 g grobkörnige S. auf 1 l W. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt, wie DRUCKER auch gefunden hat, sehr langsam (15—18 Stunden). Die Löslichkeit beträgt, wenn C = g As_2O_3 im Liter, V = Anzahl von ccm, zur Herst. einer gesättigten Lsg. von einem g = Äquivalent bedeutet:

t^0	C	V	$\frac{\Delta C}{\Delta t}$
2°	12,006 g	16 492	0,3508 g
15°	16,566 g	11 952	0,3818 g
25°	20,384 g	9 713	0,6025 g
39,8°	29,302 g	6 757	

Siedetemperatur C $>$60 g.

Aus den Löslichkeiten läfst sich mit der integrierten VAN'T HOFFschen Gleichung der Reaktionsisochore $q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$ die Wärmetönung der Auflösung berechnen ($K = C$). q ist dann thermodynamisch berechnet = 3740; durch direkte Beobachtungen ermittelt = 7550. Der erste Wert ist fast halb so groſs wie der zweite. Daraus kann man folgern, dafs das Molekulargewicht der arsenigen S. in wss. Lsg. nicht $As_2O_3 + (xH_2O)$, sondern $^1/_2 As_2O_3 + (yH_2O)$ ist, d. h. die S. enthält in der Lsg. nur ein Verbindungsgewicht As, was übereinstimmt mit dem von V. ZAWIDZKI erhaltenen Befunde. (Z. anorg. Ch. **37**. 455—58. 30/11. [23/10.] 1903. Krakau. II. Chem. Lab. d. Jagell. Univ.) MEUSSER.

Friedrich Auerbach, *Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung.* Durch Unterss. von KAHLENBERG u. SCHREINER ist bekannt, dafs unter gewissen Bedingungen neben Monoborat u. Borsäure auch Polyborate in Boraxlsg. vorhanden sind, und man ein Gleichgewicht vor sich hat, dessen quantitative Ver-

hältnisse Vf. aufdecken will. Hierzu war die Ermittlung der freien Borsäure nötig, die dadurch geschehen konnte, daſs man Borsäure mit einer anderen schwachen S. um eine ungenügende Menge Na konkurrieren lieſs. Es handelt sich also um die Ermittlung von $K = \frac{(HR_2)\cdot(R_1')}{(HR_1)\cdot(R_2')} = \frac{k_b}{k_a}$ (k_b bezieht sich auf Borsäure, k_a auf die andere S.). k_b ist gleich $1{,}7\cdot10^{-9}$ bei 18°, wobei die Formel BO_3H als richtig angenommen werden soll. k_a für AsO_3H ist $21\cdot10^{-9}$. Die Teilungskonstante also hiernach $K = 0{,}081$. Da eine Sättigung mit arseniger S. nicht erzielt werden konnte, muſste diese jedesmal bestimmt werden. Das geschah durch Ermittlung der Verteilungskonstante, die zwischen W. und Amylalkohol, zu 5,34 (in Ggw. von Borsäure zu 5,40 und 5,47) gefunden wurde. Als nun K bei konstantem Gehalt an Borsäure (0,8952 n) durchs Experiment gesucht wurde, zeigte sich der Wert mit wechselndem Gehalt von As_2O_3 abweichend von dem vorher berechneten u. auch durchaus nicht konstant. Um diese Erscheinung aufzuklären, schienen Verss. mit variablem Borsäuregehalt angebracht. Die Best. der letzteren geschah durch Titration nach Entfernung der arsenigen S. durch H_2S. Als nun eine Reihe von Gleichgewichten zwischen $HAsO_2$, NaOH u. HBO_2 gemessen u. berechnet worden waren, zeigte sich bald, daſs die Messungen so viel Natriumarsenit verlangten, als an Na überhaupt nicht in Lsg. vorhanden war. Eine Erklärung hierfür konnte nur in selbstkomplexen Arsenitionen gefunden werden, etwa nach folgender einfachster Gleichung: $AsO_3(a') + AsO_3H(a) \rightleftarrows HAsO_4'(a')$. Oder nach dem Massenwirkungsgesetz: $\frac{a'\cdot a}{a_1'} = K_a$, wo K_a eine der Dissociationskonstante analoge Komplexzerfallkonstante darstellt. Suchte man diese aus Verss. mit Einführung aller möglichen Korrekturen zu berechnen, dann war sie zwar immer von gleicher Gröſsenordnung, zeigte aber andererseits einen mit dem Verhältnis Natriumarsenit: Na wachsenden Gang. Das weist auf B. von noch höheren Komplexen hin, und diese Annahme wird noch wahrscheinlicher, wenn man in ihrem Sinne gefundene Werte von Natriumarsenit mit solchen berechneten vergleicht. Indessen soll bei den ferneren Besprechungen darauf keine Rücksicht genommen werden. Ein Salz der sichergestellten komplexen, arsenigen S. $HAs_2O_4'\cdot H^{\cdot}$ ist schon sehr lange bekannt als das PASTEURsche, saure, arsenigsaure Kalium $K_2H_2As_2O_6 = 2KHAs_2O_4$. Es ist übrigens das einzige derartige bekannte Salz. Auch die freie S. ist sehr unbeständig und verrät sich weder durch Gefrierpunktserniedrigung, noch Siedepunktserhöhung. Für solche Fälle leitet Vf. die Beziehung ab: Die elektrolytische Dissociationskonstante der komplexen S. verhält sich zu der der einfachen S., wie die Komplexzerfallkonstante der undissociierenden S. zu der ihres Anions. Die Folgerung, welche sich hieraus ergibt, daſs die komplexe S. die gröſsere elektrolytische Dissociationskonstante hat, fügt sich in die Überlegungen von ABEGG und BODLÄNDER, nach denen die Elektroaffinität des komplexen Ions gröſser als des Einzelions ist. Wenn man K_a nach vorgenommener Fehlerrechnung gleich einem aus den Verss. entnommenen mittleren Wert setzt, so ist dieser mit einer Korrektur = 0,344. Wird mit diesem Werte die Tabelle II des Originals, welche bei konstantem Borsäuregehalte aufgestellt wurde, umgerechnet, so wird K nunmehr annähernd konstant, wenigstens soweit man es theoretisch erwarten soll. Aus den Verss., bei dem die Gesamtmenge von Bor in der wss. Lsg. bestimmt wurde, kann auf den Grad der Komplexität geschlossen werden, diese ergibt sich zu ca. 1 : 13,5, und das diesem Verhältnis proportionale Ionenprodukt der verschiedenen Polyborsäuren ist auch annähernd konstant $= 21\cdot10^{-9} = k_p\cdot p$ (p = freie Polyborsäure, k_p = Dissociationskonstante). Da nun p sicher viel kleiner als die überhaupt vorhandene Menge Borsäure, also

sicher viel kleiner als 1 ist, so muſs k_p gröſser als $21 \cdot 10^{-9}$ sein, die Polyborsäure bedeutend stärker als die Borsäure sein ($k_b = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$). Dieser Schluſs bestätigt sich an Löslichkeitsverss., welche MAC LAUCHLAN mit Borsäure in Boraxlsgg. bei 25° vornahm, u. es wird sehr wahrscheinlich, daſs an vorhandenen Polyborationen in konz. Borsäurelsg. 5 B auf 1 θ kommen. Hochkomplexe Polyborationen finden sich in vielen festen Salzen wieder. Nun kann man mit Hilfe der Diarsenitbildung auch Gleichgewichte zwischen $HAsO_2$ und verd. HBO_2 berechnen und findet dann das zu erwartende Resultat, daſs mit wachsendem Gehalt an arseniger S. $K = \frac{a}{b}$ abnimmt. Die Wirkung der abnehmenden Borsäurekonzentration zeigt sich zunächst in einer Vereinfachung des Komplextypus. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 353—77. 30/11. [15/9.] 1903. Breslau. Phys.-chem. Abt. d. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Stanislas Meunier, *Über einen bemerkenswerten Fall von freiwilliger Kristallisation des Gipses.* Vf. machte zufällig die Beobachtung, daſs Gipsklumpen, die zuvor kurze Zeit in Salzwasser gelegen hatten, beim Trocknen sich vollständig in ein Haufwerk von Gipskristallen, von denen jeder 0,5 cm Länge erreichte, verwandelten. Obgleich alle Klumpen unter den gleichen Bedingungen hergestellt worden waren und von ein und demselben Vers. herstammten, zeigten sie keineswegs alle den gleichen Grad von Kristallisation, auch war der kristallinische Zustand im Inneren der Klumpen am deutlichsten zu erkennen. Eine sichere Erklärung für diese Erscheinungen — möglicherweise besitzt das Kochsalz die Fähigkeit, die Kristallisation einzuleiten — vermag Vf. vorerst nicht zu geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 942—44. [30/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

F. K. Cameron u. **J. F. Breazeale**, *Löslichkeit des Calciumsulfats in wässeriger Schwefelsäure.* Das verwendete $CaSO_4$ wurde aus reinem gefälltem $CaCO_3$ mit H_2SO_4 hergestellt und befand sich in fein verteiltem Zustande. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs zu H_2SO_4 von bestimmter Konzentration so viel $CaSO_4$ zugesetzt wurde, daſs auf 100 ccm 1 g kam. Die Lagg. wurden dann bei 25° einige Tage geschüttelt u. nach eingestelltem Gleichgewicht noch längere Zeit im Thermostaten gehalten. Aus den herausgenommenen Proben wurde der Kalk als Oxalat gefällt, der Nd. als CaO bestimmt, die Waschww. verdampft und die darin enthaltene geringe Menge Kalk nach CLARKEs Seifenmethode bestimmt. Von höherer Temperatur aus (43°) wurde derselbe Gleichgewichtszustand erreicht. Einige

D. der Lsg.	g H_2SO_4 pro l	g $CaSO_4$ pro l bei:		
		25°	35°	43°
0,99911	0,00	2,126	—	2,145
1,00249	0,48	2,128	2,209	2,236
1,00255	4,87	2,144	2,451	2,456
1,00509	8,11	2,203	—	2,760
1,00979	16,22	2,382	—	3,116
1,03015	48,67	2,727	3,397	3,843
1,04347	75,00	2,841	—	4,146
1,07561	97,35	2,779	3,606	—
1,11339	194,70	2,313	3,150	3,551
1,14175	243,35	1,901	—	2,959
1,16814	292,02	1,541	—	2,481

Verss. wurden bei 35° mit feingepulvertem Gips ausgeführt. Die Resultate sind in obenstehender Tabelle verzeichnet. Die Löslichkeitskurven haben ein Maximum

bei ca. 100 g H_2SO_4 pro Liter (durch Extrapolation gefunden: bei 25° = 75 g H_2SO_4 und 2,84 g $CaSO_4$; bei 35° = 85 g H_2SO_4 u. 3,70 g $CaSO_4$; bei 43° = 105 g H_2SO_4 und 4,26 g $CaSO_4$). Die bei der Auflsg. erfolgende Kondensation ist ziemlich beträchtlich; so wiegt 1 l Lsg. von 0,44 g H_2SO_4 u. 2,128 g $CaSO_4$ bei 25° 1002,4 g; auf das W. kommen also 999,875 g, während 1 l reines W. bei 25° 997,12 g wiegt. Die Zahl 2,126 für die Löslichkeit in reinem W. bei 25° wurde so oft erhalten, daß sie sicher die Löslichkeit der $CaSO_4$ unter gewöhnlichen Umständen darstellt (siehe die Tabelle auf S. 149).

Die beobachteten Tatsachen lassen sich nicht ohne weiteres mit der elektrolytischen Dissociationstheorie in Einklang bringen. (The Journ. of Physical Chem. 7. 571—77. Nov. 1903. Washington.) MITTASCH.

F. K. Cameron u. **A. Seidell**, *Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in wässriger Lösung gewisser Elektrolyte.* Da die Löslichkeit von $MgCO_3$ von dem Partialdruck der CO_2 über der betreffenden Lsg. abhängt, so verwendeten Vff. einerseits gewöhnliche Luft, sodann eine Atmosphäre von CO_2 und Wasserdampf und endlich eine CO_2-freie Atmosphäre. Die Bestst. wurden (meist bei 25°) gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Atmosphäre durch eine NaCl-Lsg. mit $MgCO_3$ als Bodenkörper gesaugt wurde. Hierauf wurde sowohl das gesamte Mg-Salz, wie Carbonat und Bicarbonat bestimmt. Die Kurve für gewöhnliche Luft zeigt bei ca. 100 g NaCl pro Liter ein Maximum der Löslichkeit. Dagegen nimmt die Löslichkeit von $Mg(HCO_3)_2$ bei einer CO_2-Atmosphäre mit steigendem NaCl-Gehalt ab. Genaue Zahlen sind schwierig zu erhalten, weil Neigung zur B. falscher Gleichgewichte vorhanden ist. In einer Na_2SO_4-Lsg. nimmt die Löslichkeit von $MgCO_3$ bei CO_2-Atmosphäre mit steigendem Sulfat erst zu, hierauf ab. Ebenso verhält sich $MgCO_3$ bei CO_2-freier Atmosphäre in NaCl, während in Na_2SO_4 und Na_2CO_3 eine dauernde Zunahme mit wachsender Konzentration stattfindet; besonders regelmäßig ist die Zunahme bei Lsg. in Na_2CO_3. Temperatursteigerung hat im letzteren Falle eine Abnahme der Löslichkeit zur Folge. Betreffs der Zahlenangaben sei auf das Original verwiesen. (The Journ. of Physical Chem. 7. 578—90. Nov. 1903. Washington. Department of Agriculture.) MITTASCH.

Charles Baskerville, *Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf die Oxyde der seltenen Erden.* Untersucht wurden die Oxyde verschiedener Herkunft von folgenden Elementen: Gadolinium, Lanthan, Neodym, Praseodym, Cer, Samarium, Thorium, Yttrium, Erbium, U, Ti, Zr, Ytterbium. Nur zwei Oxyde: von Th und Zr, wurden in Phosphoreszenz versetzt. Die in gleicher Weise untersuchten Mineralien: Samarskit, Thorit, Sipylit, Columbit, Monazit, Xenotim, Euxenit, Äschynit, Polycras, Fergusonit zeigten keine Spur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. (Chem. News 88. 263—64. 27/11. [15/9.] 1903. Univ. of North-Carolina.) MITTASCH.

R. J. Meyer, *Die Reindarstellung des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrom.* Zur Reindarst. von Cerdioxyd ging Vf. gewöhnlich vom Oxalatgemisch aus Monazitsand aus, das vom Ton befreit ist, manchmal auch von schwedischem Cerit. Beides verwandelte er in Ammoniumdoppelnitrate. Deren Lsg. versetzte er nach vorangegangener Behandlung mit H_2S bei 60—70° mit H_2O_2, wodurch Thorium mit wenig Cerperoxyd quantitativ abgeschieden wird. Das gelöste Cer fällte er mit Magnesiumacetat und reinem H_2O_2. Um es von geringen Mengen Didym, Lanthan etc. zu befreien wird das Gefällte in das Ammoniumdoppelnitrat übergeführt und aus HNO_3 wiederholt umkristallisiert. Selbst 10 cm lange Schichten einer konz. Lsg. zeigen keine Spur eines Absorptionsspektrums. Indessen enthält es immer noch geringe Verunreinigungen, was man an fraktionier-

ten Kristallisationen des daraus gewonnenen Cerosulfats erkennt, indem die vierte Fraktion ein rötliches Oxyd lieferte, während die ersten drei weifs mit gelblichem Stich waren. Die Färbung ist wahrscheinlich auf einen geringen Gehalt an Praseodym, das sich spektroskopisch nachweisen läfst, zurückzuführen. Schliefslich ist noch Lanthan in kleinen Mengen vorhanden. Davon befreit man es nach DROSSBACH dadurch, dafs man der neutralen wss. Lsg. des Cer eine $KMnO_4$-Lsg., die auf 1 Mol. 6 Mole Na_2CO_3 enthält, bei gewöhnlicher Temperatur zusetzt, bis bleibende Rotfärbung besteht, mit HNO_3 ansäuert und schnell filtriert. Der lanthanfreie, Cerdioxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat enthaltende Nd. wird mit HCl und Oxalsäure behandelt, wobei mit wenig Mn verunreinigtes Oxalat, resp. Oxyd erhalten wird. Dies kann indessen durch mehrfache Behandlung mit SO_2 u. konz. HCl rein erhalten werden. Die verschiedenen Färbungen des Cerdioxyds, welche man bei Präparaten sieht, die im Porzellantiegel geglüht sind, müssen wohl auf Polymerisationen zurückgeführt werden, während beim Glühen im Platintiegel die Möglichkeit zur B. gefärbter Verbb. mit Platin gegeben ist. Reduktion ist dabei nicht nachweisbar.

Die Reduktion des Cerdioxyds im H-Strom gelingt nur bei völligem Luftabschlufs, so dafs man am besten mit Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr arbeitet. Mit steigender Temperatur geht die gelbliche Färbung des Oxyds zunächst in eine grünliche, dann gleichmäfsig blauschwarze über, während sich im vorderen Rohrteile W. ansammelt. Das Prod. ist um so luftbeständiger, je höher die Reduktionstemperatur war, läfst sich jedoch durch Erhitzen in Luft immer wieder oxydieren, wobei Wärme frei wird. Eine bestimmte Zus. kann für die reduzierte Substanz nicht angegeben werden, da die O-Abnahme und die B. von W. z. T. vorläufig unbekannten Einflüssen unterliegen. Sicher aber entsteht hierbei wie auch auf anderen Wegen Cersesquioxyd **nicht**, so dafs dieses aus der Literatur zu streichen ist. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 378—93. 30/11. [9/10.] 1903. Berlin N. Wissensch. chem. Lab.)

MEUSSER.

R. von Hasslinger, *Über das Vorkommen von Eisen im Schwefel.* Dafs auch sogenannter reiner Schwefel bei der Dest. stets einen nicht flüchtigen, schwarzen Rückstand hinterläfst, ist eine schon wiederholt beobachtete Erscheinung, u. zwar erhält man diesen Rückstand, wie bereits von BILTZ (Z. physik. Ch. **39**. 323) angegeben, nicht nur bei der ersten, sondern, wenngleich in stets abnehmender Menge, auch bei jeder folgenden Dest. ein und derselben Schwefelprobe. Die nähere Unters. des schwarzen Körpers ergab, dafs er nicht nur bei der Dest., sondern bereits beim einfachen Erhitzen des S auf höhere Temperatur gebildet wird; verhältnismäfsig leicht erfolgt die Ausscheidung beim Sieden des S im Vakuum, wogegen beim Erhitzen von S im Rohr nur Spuren des schwarzen Körpers entstehen. Derselbe ist spezifisch schwerer als S, undurchsichtig und sowohl in den für S gebräuchlichen Lösungsmitteln (CS_2) wie auch in KOH, SS. und Königswasser völlig unl.; da er gleichwohl weder beim Schmelzen des S, noch beim Auflösen von S in CS_2 sichtbar wird, so folgt, dafs der schwarze Körper nicht als solcher, sondern vielmehr in Form einer mit S-Dämpfen flüchtigen Verb. im S enthalten ist, welch' letztere beim Erhitzen allmählich unter Ausscheidung des schwarzen Körpers zers. wird. Beim Erhitzen auf ca. 1500° unter Luftabschlufs bleibt der schwarze Körper unverändert, bei Luftzutritt erhitzt, verglimmt er dagegen sehr leicht unter Entw. von CO_2 und Hinterlassung von Fe_2O_3; die Substanz erweist sich hierdurch als ein Eisencarbid, und zwar ergab die Analyse, dafs auf 1 Atom Fe 3 Atome C kommen. Ob es sich um die Verb. FeC_3 oder um ein Gemisch von C mit einem Eisencarbid handelt, mufs zunächst dahingestellt bleiben. — Der Körper findet sich nicht nur in sämtlichen im Handel erhältlichen Schwefelsorten, sondern auch im natürlichen, gediegenen Schwefel; völlig Fe-freier S liefs sich nur durch vorsichtige Oxydation

von H_2S gewinnen. — Durch Dest. von S mit Fe-haltigem Asphalt oder mit Paraffin und FeS läfst sich der Fe-haltige Körper in den von ihm nach Möglichkeit befreiten S wieder einführen. — Von den als „schwarzer Schwefel" bezeichneten Prodd. ist er durchaus verschieden. (Monatshefte f. Chemie **24**. 729—36. 12/11. [12/6.*] 1903. Prag. Chem. Lab. d. k. k. deutschen Univ.) HENLE.

G. T. Moody, *Das Rosten des Eisens. Teil II.* (Forts. von Proceedings Chem. Soc. **19**. 157; C. **1903**. II. 186.) Die weitere Unters. der mit dem Rosten des Eisens zusammenhängenden Erscheinungen hat ergeben, dafs Salze starker SS., wie NaCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ und $KClO_3$, keinen verzögernden Einfluſs auf das Rosten ausüben. Es sind dies Salze, die sich mit CO_2 weder verbinden, noch durch sie zers. werden. Die Verbb., welche das Rosten verhindern, lassen sich in zwei Klassen einteilen. Die der ersten Klasse zugehörigen Substanzen, Na-Carbonat, -Hydroxyd, -Phosphat und -Borat, NH_4-Carbonat u. Ba- und Ca-Hydroxyd, nehmen alle direkt CO_2 auf und verbinden sich mit ihr. Die zweite Klasse umfafst Salze schwacher SS., wie K- u. Na-Nitrit, Na-Formiat, Na-Acetat, K-Ferrocyanid und K-Chromat; lauter Salze, die durch CO_2 zers. werden. So wird z. B. eine Lsg. von Na-Nitrit an der Luft alkal. und enthält nach einiger Zeit Na-Carbonat, ähnlich verhält sich Ferrocyankaliumlsg., die an der Luft HCN entwickelt und alkal. wird. K-Ferricyanid ist ein Salz einer schwachen S., welches sich abweichend verhält und das Rosten nicht beeinträchtigt. — Aus dem Angeführten kann man schliefsen, dafs der Einfluſs einer gegebenen Substanz auf das Rosten des Eisens an der Luft von ihrem Verhalten gegen CO_2 abhängt, und dafs nur solche Substanzen das Rosten verhindern, die sich mit CO_2 entweder verbinden oder durch sie zers. werden.

DUNSTAN (Proceedings Chem. Soc. **19**. 151; C. **1903**. II. 15) gibt an, dafs die Metalle, welche an der Luft rosten (Fe, Zn, Pb) durch H_2O_2 oxydiert werden, wogegen Metalle, die durch dies Reagens nicht angegriffen werden (Cu, Ag, Ni), an der Luft nicht rosten. Es ist bemerkenswert, dafs Fe und Zn wss CO_2 rasch zers., während Cu, Ni und Ag sich gegen diese S. indifferent verhalten. Es zeigte sich ferner, dafs sorgfältig gereinigtes H_2O_2 auch bei 14tägiger Berührung mit Eisen auf dasselbe nicht einwirkt, dagegen wurde bei Zusatz eines Tropfens einer HCl- oder CO_2-Lsg. sofort Eisenoxydhydrat gebildet. — Die Verss. bestätigen die früher ausgesprochene Ansicht, dafs das Rosten des Eisens nicht auf einer Einw. von H_2O_2 beruht, sondern einer Wechselwirkung zwischen Fe und Säure und darauffolgender Oxydation zuzuschreiben ist. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 239—41. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

G. Tammann, *Über den Einfluſs des Druckes auf die Umwandlungstemperatur des Eisens.* Durch Unterss. von OSMAOND, ROBERTS-AUSTEN, LE CHATELIER, BAKHUIS ROOZEBOOM sind die Änderungen des Aggregatzustandes des Eisens in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt aufgeklärt worden. Gleichzeitig sind dadurch einige Daten gegeben worden, welche einen Einblick in den Einfluſs des Druckes ermöglichen. Bei 770° geht α-Eisen in β-, bei 890° β- unter Kontraktion in γ-Eisen über. Da beide Umwandlungen reversibel sind, so kann der Druck mit der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel berechnet werden. Mit dem Werte von Δ_v(Volumenänderung) von LE CHATELIER ergibt sich das Verhältnis der Änderungen zwischen Temperatur u. Druck $\frac{dT}{dp}$ zu $\frac{-0{,}009 \text{ Cels.-Grade}}{\text{kg pro 1 qcm}}$ und mit dem von CHAPRY zu $-0{,}0029$. Bei der Umwandlung von α- in β-Eisen ist eine sehr kleine Volumenänderung nur bemerkbar, so dafs $\frac{dT}{dp} = o$ wird, d. h. die Temperatur der Umwandlung ist inner-

halb eines Intervalles vom Druck unabhängig. Durch graphische Extrapolation läfst sich ermitteln, dafs bei 770° unter 12000 kg pro qcm die Umwandlungskurve von α in β und β in γ sich in einem Tripelpunkt schneiden würden. Der Einfluſs des C läfst sich ohne Figur nicht klar diskutieren, es sei darum nur hervorgehoben, dafs man durch 0,3% Kohlenstoff dieselbe Umwandlung von γ- in α-Eisen hervorbringen kann, wie durch einen Druck von 12000 kg. Läfst man 0,85% kohlenstoffhaltigen Martensit sich abkühlen, so spaltet er sich bei 690° in reines Eisen u. Graphit. Da ein 0,85%iges sich immer aus solchen mit überschüssigem Eisen oder C bildet, so wird ein solches reines 0,85%iges Material bei der Spaltung ein Maximum von Wärme- u. Volumenänderung haben. Eine genauere Berechnung des Druckeinflusses auf die Temperatur ist wegen mangelnder Versuchsdaten nicht möglich. Aus der Diskussion der Eigenschaftsänderung bei Nickelzusätzen zum Eisen geht hervor, dafs zwischen 40—100% Nickel die Temperatur der Umwandlung, die ohne Volumenänderung vor sich geht, vom Druck unabhängig sein mufs. Da die Temperatur der Umwandlung von α- oder β- in γ-Eisen durch Zusatz anderer Elemente oder durch steigenden Druck erniedrigt wird, so wird sich das Eisen in der Erde in nicht sehr grofsen Tiefen als unmagnetisierbares γ-Eisen finden. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 448—54. 30/11. [19/10.] 1903. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

MEUSSER.

P. N. Raikow u. **O. Goworuchin-Georgiew**, *Über das Verhalten von Salzen in wässeriger Lösung gegen Eisenpulver.* Vff. haben Eisenpulver mit verschiedenen Salzlsgg. gekocht und geprüft, ob hierdurch Eisen in Lsg. gegangen ist. Es bildeten mit Eisenpulver keine wasserl. Eisensalze die Nitrite, Chlorate, Bromate (Jodate u. Chromate) u. wohl alle Salze, deren SS. ein wasserunl. Eisensalz bilden, alle neutralen Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle und diejenigen sauren Salze, welche eine deutlich alkal. Rk. besitzen. Es bilden mit Eisenpulver wasserl. Eisensalze (Ferrosalze) die neutralen Salze der schweren Metalle (Zn, Cd, Ag, Cu usw.), dann die Ammoniumsalze und diejenigen sauren Salze, welche sauer reagieren. Wenn Alkali- oder Erdalkalisalze Eisen lösten, was mehrfach beobachtet wurde, so war dies Verhalten durch Nebenbestandteile verursacht, die durch Reinigung entfernt werden konnten. $MgCl_2$ wirkt lösend. Diese Beobachtungen stehen mit den Verss. von OST (Chem.-Ztg. **26**. 845; C. **1903**. I. 606) im Einklang. Das Lösungsvermögen für Eisen kann umgekehrt dazu dienen, minimale Mengen von Salzen der obigen zweiten Gruppe, d. i. der Schwermetalle einschl. Mg, in den Salzen der ersten Gruppe schnell und sicher nachzuweisen. Doch machen Nitrite, Chlorate und Chromate diesen Nachweis unmöglich. (Chem.-Ztg. **27**. 1192—94. 5/12. 1903. Sofia. Chem. Lab. d. Hochschule.) WOY.

G. T. Moody, *Die atmosphärische Korrosion des Zinks.* Streifen aus dünnem Zinkblech wurden in einem Musselinbeutel unter dem Schutz einer nach Norden gelegenen Mauer aufgehängt und 5 Monate hindurch der vollen Einw. der Atmosphäre ausgesetzt; die Zus. der vom Metall abgelösten u. getrockneten halbkristallinischen Kruste entspach genau der Formel $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Die B. dieses basischen Carbonats kann als Beweis dafür angesehen werden, dafs die atmosphärische Korrosion des Zinks nicht einer direkten Oxydation des Metalls, sondern einer Kohlensäureeinw. zuzuschreiben ist; eine Auffassung, die durch das Verhalten des Zn in einer gesättigten CO_2-Lsg. gestützt wird. Das Metall löst sich unter Entw. von H u. B. von saurem Zn-Carbonat; erhitzt man die resultierende Lsg., oder setzt man sie der Luft aus, so wird sie trübe, und bei freiwilliger Verdunstung liefert sie ein basisches Carbonat von derselben Zus., wie sie das Prod. der atmosphärischen Korrosion aufweist.

Während Zink durch käufliches H_2O_2 rasch in sein Hydroxyd verwandelt wird,

bleibt es in Berührung mit reinem 30%ig. H_2O_2 ebenso wie Eisen praktisch unangegriffen. Die Behauptung von DUNSTAN (Proceedings Chem. Soc. **19**. 151; C. **1903**. II. 15), daſs Fe, Zn und Pb sich gegen H_2O_2 ähnlich verhalten, stimmt mit den Beobachtungen des Vfs. nicht überein. Der Zusatz einiger mg Blei veranlaſst sofort die Zers. von 30%ig. H_2O_2 unter Entw. von O u. Dampf mit fast explosionsartiger Heftigkeit. Das Blei überzieht sich oberflächlich mit braunem Superoxyd u. zeigt ein von dem bei der atmosphärischen Korrosion auftretenden Bild völlig verschiedenes Aussehen. — Die atmosphärische Korrosion des Zinks ist ebenso wie die des Eisens als das Ergebnis einer Wechselwirkung zwischen Metall und S. zu betrachten; daſs Zink weniger sichtbar angegriffen wird, beruht darauf, daſs groſse Mengen der S. als basisches Carbonat gebunden werden. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 273. 11/12. [3/12.*] 1903.) HENLE.

O. Kühling, *Über das Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Silberperoxyd.* Die oxydierenden Eigenschaften der Superoxyde sind ungleich stark. Ein Maſs für die Stärke der Oxydationswirkung gibt das Verhalten der Superoxyde gegen salpetersaure Lsgg. von Manganoxydulsalzen. Die Superoxyde von K, Na, Ba verändern diese Lsg. nicht, Persulfate bilden in schwach saurer Lsg. MnO_2, Superoxyde von Bi und Pb bilden Übermangansäure. MARSHALL hat (Chem. News **83**. 76; C. **1901**. I. 559) gefunden, daſs Persulfate bei Ggw. von Silbersalzen MnO schon in der Kälte zu Übermangansäure oxydieren. Vf. hat daraufhin geprüft, wie sich Silberoxyd in salpetersaurer Lsg. gegen Manganoxydulsalze verhält, und gefunden, daſs der Reaktionsverlauf auſserordentlich stark von den Mengenverhältnissen abhängig ist, insofern, als zwar geringe Mengen von Manganoxydul durch gröſsere Überschüsse von Silberperoxyd in Übermangansäure, wie es scheint quantitativ, verwandelt werden, während gröſsere Mengen von Mangansalzen nur vorübergehend Übermangansäure bilden, welche indes selbst bei Anwesenheit nicht unbeträchtlicher Mengen intakten Silberperoxyds zu Mangansuperoxyd reduziert wird. Das Silberperoxyd ähnelt somit sehr dem von VOLHARD (LIEBIGs Ann. **198**. 356) studierten Verhalten des PbO_2, nur daſs ersteres schon in der Kälte reagiert. Wismutperoxyd bildet ebenfalls in der Kälte Übermangansäure, aber ohne sekundäre Rkk. Das zur Oxydation erforderliche Silberperoxyd wurde in Form von Silberperoxydnitrat, nach TANATAR (Z. f. anorg. Ch. **28**. 331; C. **1901**. II. 1300) $2Ag_2O_4 \cdot AgNO_3$, angewendet, u. dieses in etwas veränderter Weise elektrolytisch gewonnen. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1145—50. 1/12. 1903. Berlin. Techn. Inst. d. Univ.) WOY.

B. D. Steele und **F. M. G. Johnson**, *Die Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats.* Es wurden die Löslichkeiten der *Hydrate des Nickelsulfats* bei Temperaturen zwischen —5 u. 99° bestimmt und für die Hydrate $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (blau, quadratisch) und $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (grün, monoklin) Gleichgewichtskurven konstruiert. Ein viertes Hydrat wird aus gesättigten Lsgg. bei Temperaturen oberhalb 118° niedergeschlagen; das bei 131° abgeschiedene Salz wurde analysiert u. erwies sich als das Dihydrat $NiSO_4 \cdot 2H_2O$. — Die folgenden vierfachen Punkte wurden fixiert: 1. Der Kryohydratpunkt des Heptahydrats (—4,15°). — 2. Der Übergangspunkt (31,5°): $NiSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftarrows NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (blau) + gesättigte Lsg. — 3. Der Übergangspunkt (53,3°): $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (blau, quadratisch) $\rightleftarrows NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (grün, monoklin). — Der Übergangspunkt: $NiSO_4 \cdot 6H_2O \rightleftarrows NiSO_4 \cdot 2H_2O$ + gesättige Lsg. wurde nicht bestimmt. (Proceedings Chem Soc. **19**. 275. 11/12. [3/12.*] 1903). HENLE.

R. J. Meyer und **Fritz Wendel**, *Uranyldoppelnitrate.* Die Doppelnitrate, welche als Komplexsalze einer einbasischen S. besonderes Interesse verdienen, sind,

wie bekannt, besonders für die seltenen Erden charakteristisch; im übrigen scheint ihre Existenz an ein hohes Atomgewicht und schwache Basicität des betreffenden Metalloxyds gebunden zu sein. Nachdem die B. derartiger Doppelnitrate bereits beim Au^{III}, Th^{IV}, Ce^{IV} und Tl^{III} festgestellt worden ist, haben die Vff. *Uran* und *Wismut* in gleicher Richtung untersucht. Inzwischen ist jedoch eine Arbeit von URBAIN und LACOMTE (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 568; C. **1903**. II. 1108) über die Bi-Doppelnitrate veröffentlicht worden, in welcher besonders die Isomorphie zwischen derartigen Salzen des Bi und der seltenen Erden beachtenswert ist, und ferner hat A. SACHS (Z. f. Kristall. **38**. 496) schon kristallographische Messungen einiger Uranyldoppelnitrate veröffentlicht. — Die Vff. teilen deshalb mit, dafs sie die Salze $K \cdot$, $NH_4 \cdot$, $Rb \cdot$, $Cs \cdot$ und $Tl \cdot UO_2(NO_3)_2$ durch Lösen der Nitrate in HNO_3 der D. 1,4 und Eindunstenlassen über H_2SO_4 + KOH gewonnen haben. Diese Doppelverbb. kristallisieren sehr gut und zeichnen sich — mit Ausnahme der Thalloverb. — durch eine sehr lebhafte Fluoreszenz von gelb nach blaugrün aus; die blaugrüne Färbung ist besonders in der Mutterlauge und beim Befeuchten mit konz. HNO_3 gut erkennbar. Das Tl-Salz wird schon von feuchter Luft, die übrigen werden von W. zers.; die Löslichkeit in konz. HNO_3 nimmt vom K- über das NH_4- zum Rb- und Cs-Salz stark ab; das K- und NH_4-Doppelnitrat zeigen ziemlich starke radioaktive Wirkungen gegen die photographische Platte. — Analoge Na- und Li-Verbb. waren ebensowenig wie Doppelnitrate zweiwertiger Metalle erhältlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4055—58. 12/12. [2/12.] 1903. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) STELZNER.

Julius Gewecke, *Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen.* Vf. findet Ähnliches wie Th. W. RICHARDS und E. H. ARCHIBALD (Z. physik. Ch. **45**. 385; C. **1902**. I. 1153). Lagg. von NaCl, KCl, NH_4Cl, deren Konz. zwischen einfach- und 4,5-n. liegt, werden 7—8 Stunden bei 25, 35 und 45° mit einem Überschufs von reinstem Kalomel geschüttelt und das in Lsg. gehende Quecksilber (als HgS) bestimmt. In den konzentriertesten Lagg. löst sich bei 45° ein wenig Kalomel als solcher auf, bei weitem der gröfste Teil geht als Sublimat in Lsg.; auch das bei der Umsetzung entstehende Quecksilber löst sich in den lufthaltigen Lagg. ein wenig auf, und zwar in den Lagg. von NH_4Cl am meisten, wie durch eigene Verss. festgestellt wird. Dabei entstehen, wie sich aus der Titration des frei werdenden Alkalis ergibt, äquivalente Mengen von KOH u. $KHgCl_3$. Luftfreie Lsgg. der drei Alkalichloride lösen keine Spur Quecksilber. Bei KCl (u. wohl auch dem schwächer lösenden NaCl) sind indessen die Nebenrkk. von geringem Einfluſs; denn durch genaue Analyse des in 3-n. KCl-Lsg. bei 45° in Lsg. gegangenen Hg u. Cl ergibt sich das Molekularverhältnis zu 1 : 2,01, in einer 4,5-n. NH_4Cl-Lsg. hingegen zu 1 : 1,80. Nach dem Massenwirkungsgesetz müfste $\frac{C_{M_2HgCl_4}}{C_{Cl^4}}$ = Konst. sein, da sich nur die Ionen der Alkalichloride an der Rk. beteiligen und, von den Nebenreaktionen abgesehen, nur die (in den konz. MCl-Lagg. kaum dissociierten) Doppelsalze M_2HgCl_4 entstehen. Die Ionenkonzz. werden aus den bei 18° gefundenen Werten für das Leitvermögen berechnet. Die Konstanten sinken durchweg mit steigender Konz. der Alkalichloride. Mit steigender Temperatur steigt die gelöste Quecksilbermenge rasch an. Die Zers. des Kalomels kann durch Zusatz der dem Gleichgewicht entsprechenden Sublimatmenge vollkommen verhindert werden. Bei Konzentrationselementen mit Kalomel-Quecksilberelektroden u. verdd. Lagg. ist — namentlich bei tiefen Temperaturen und luftfreien Lsgg. — keine Störung durch Änderung der Konz. der Cl-Ionen zu befürchten. (Z. f. physik. Ch. **45**. 684—96. 15/12. 1903. Berlin. II. chem. Inst.) ROTH-Berlin.

G. G. Henderson, *Notiz über ein Doppelchlorid des Molybdäns und Kaliums.* Ein wohl definiertes *Molybdänkaliumchlorid* von der Zus. $3KCl \cdot MoCl_3 + 2H_2O$ wird erhalten, wenn man eine Lsg. von Molybdänsäure in überschüssiger HCl allmählich mit K-Amalgam versetzt, bis die Fl. eine schwarzpurpurne Farbe angenommen hat; man konzentriert, sättigt mit gasförmiger HCl, wäscht die sich zuletzt ausscheidenden Kristalle, welche das reine Doppelsalz darstellen, mit rauchender HCl aus und trocknet mittels Filtrierpapiers. Das Salz kristallisiert in granatroten Prismen, ist zll. in k. W. u. in trocknem Zustand recht beständig sind; in wss. Lsg., besonders bei Siedehitze, zers. es sich, doch wird diese Zers. durch die Ggw. von HCl verhindert. — Durch Reduktion einer Lsg. von Molybdänsäure in HCl mittels Na-Amalgams gelang es, einige, denen des K-Salzes ähnliche, rote Kristalle zu erhalten, die vermutlich das entsprechende Mo-Na-Doppelsalz darstellten; indes konnten dieselben nicht völlig von NaCl befreit werden u. wurden daher nicht analysiert. — Bei einem Vers., das K-Salz durch Zusatz von KCl zu einer konz. Lsg. von Molybdänhydroxyd, $Mo(OH)_3$, in HCl u. Sättigen der Fl. mit HCl-Gas darzustellen, wurde nur die bereits von NORDENSKJÖLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1572; C. **1901**. II. 184) auf anderem Wege gewonnene grüne *Verbindung* $2KCl \cdot MoOCl_3 + 2H_2O$ erhalten. Die gleichen grünen Kristalle werden gebildet bei Einw. von K-Amalgam auf eine Lsg. von Molybdänsäure in HCl, wenn das K in geringerer Menge zugesetzt wird, als für die B. des roten Doppelchlorids erforderlich ist. Durch Reduktion mit K-Amalgam in salzsaurer Lsg. wird das grüne Salz in das rote übergeführt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 245—46. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

Arthur Rosenheim und **Willy Löwenstamm**, *Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate.* Die Vff. wollen entscheiden, ob die Verbb. *Trichlorphosphorplatochlorid*, PCl_3SPtCl_3, u. *Ditrichlorphosphorplatochlorid*, $(PtCl_3)_2PtCl_2$, als Analoga der Platosamine, in denen PCl_3 an Stelle von NH_3 steht, aufzufassen ist. Jenes entsteht z. B. durch Erhitzen von 1 Mol. $PtCl_2$ mit 1 Mol. PCl_3 im geschlossenen Rohr bei 130°, dieses in einer Suspension von $PtCl_2$ in CCl_4 mit 4 Mol. PCl_3 und bildet hellgelbe Kristalle. Nach WERNER müfste man sie dem Platosamminchlorid oder Platosemidiamminchlorid, $[Pt(NH_3)_2 \cdot Cl_2]$, resp. $[Pt(PCl_3)_2 \cdot Cl_2]$, an die Seite stellen. Welchem sie entspricht, ist nicht bestimmt zu sagen, wahrscheinlich aber dem Platosamminchlorid, $\left[\begin{matrix} PCl_3 & Cl \\ Cl\ Pt & \\ & PCl_3 \end{matrix}\right]$. Für das Trichlorphosphorplatochlorid ist ein Analogon bei den Platinammoniaken nicht vorhanden, wenn man annimmt, dafs PCl_3 in diesen Verbb. NH_3 vertritt. Da das zweiwertige Platin immer die Koordinationszahl 4 hat, so wäre die Verb. $[Pt(PCl_3) \cdot Cl_2]$ ungesättigt u. als Molekül wahrscheinlich ein polymeres. Molekulargewichtsbestst. liefsen zunächst keine Entscheidung für die Chloride zu. Erfolgreich waren aber die Verss. an den leicht aus Chlorid und AA. darzustellenden Estern, $P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_2$. *Phosphorigsäureäthylesterplatochlorid*, tiefgelbe Prismen. — *Diphosphorigmethylesterplatochlorid*, $P_2(OCH_3)_3{}_2 \cdot PtCl_2$. Nach den Molekulargewichtsbestst. durch Gefrierpunktserniedrigung u. Siedepunktserhöhung in Bzl. mufs jenem die doppelte Formel $[PtP(OC_2H_5)_3 \cdot Cl_2]_2$ zukommen, während dieses der einfachen Formel $[Pt(P(OCH_3)_3)_2 \cdot Cl_2]$ entspricht. Analog wird die Verb. $Pt(PCl_3)Cl_2$ verdoppelt zu formulieren sein als $[PCl_3 \cdot Cl_2 \cdot Pt \cdot Pt \cdot Cl_2 \cdot PCl_3]$. Hiermit sind die PCl_3-Platinchloridverbb. mit den Platinammoniaken in Beziehung gesetzt und dadurch das Vorhandensein dreiwertigen P als erwiesen zu betrachten.

Einw. von Chlor und Brom auf Phosphorigsäureesterplatochlorid. Einige Halogenderivate von Phosphorigsäureäthyl(methyl)esterplatochlorid, in denen POMEY nach Einw. von Halogen vierwertiges Pt u. Phosphorigsäureester annahm, sind jedenfalls als Derivate mit Phosphorigsäureestern anzusehen entsprechend den

Formeln $[Pt(Cl_4)OP\cdot(OC_2H_5)_3]$, $[Pt(Cl_4)(Br_2)\cdot OP(OC_2H_5)_3]$, große, purpurrote Prismen, und $[Pt(Cl)_2(Br)_2PO(OCH_3)_3]$. Durch das Halogen werden also beide Elemente Pt und P in die höhere Wertigkeit übergeführt. (In Anmerkung werden zwei noch unaufgeklärte Verbb. genannt: $O_4PtBr[Pt(OCH_3)_3]_2$, weiße, sechsseitige Tafeln, und $Pt\cdot Cl_2Br[OP(OCH_3)_3]_2$, gelbe Nadeln.)

Die Darst. von Platintetrachlorid wurde unternommen, um vorstehende Annahme durch synthetische Verss. zu stützen. Sie gelang am besten aus einem möglichst entwässerten Wasserstoffplatinchlorid im Diphenylaminbade (275°) in Ggw. von Cl-Gas. In der Hitze ist das $PtCl_2$ schwarzbraun, kalt rotbraun. Durch Wasseranziehung aus der Luft wird es hellgelb u. geht über in $H_2PtCl_4O\cdot 4H_2O$. Wird reines Platochlorid in trockenem Bzl. mit Phosphorigsäuretriäthylester versetzt, so erhält man alsbald beim Erkalten weiße Nadeln vom *Diphosphorigsäureäthylesterplatochlorid*, $[Pt(Cl_2)\{P(OC_2H_5)_3\}_2]$; mit dem Methylester entstand die schon oben beschriebene analoge Substanz. Im Gegensatz dazu findet keine Rk. zwischen den Phosphorsäureestern und Platochlorid, sondern ausschließlich mit Platintetrachlorid statt, wobei auch das oben beschriebene Phosphorsäuretriäthylesterplatinchlorid entstand, so daß hier Anschluß an die Platiniammine erreicht ist. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 394—406. 30/11. [9/10.] 1903. Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Karl Klöss, *Über die Einwirkung von Wasser auf Methylenbromid.* Nach JELTEKOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 558) sollen beim Erhitzen von Methylenbromid mit H_2O u. PbO Äthylenglykol u. Spuren von Äthylenoxyd gebildet werden. Eine Nachprüfung dieser auffälligen Angabe ergab, daß beim Erhitzen von *Methylenbromid* sowohl mit H_2O u. PbO wie auch mit H_2O allein lediglich Formaldehyd entsteht, und zwar verläuft die Rk. $CH_2Br_2 + H_2O = CH_2O + 2HBr$ bei ca. 26-stündigem Erhitzen auf 150° in beiden Fällen nahezu quantitativ. Die Angabe JELTEKOWs ist unrichtig. — Bei der quantitativen Best. des *Formaldehyds* mit H_2O_2 nach BLANK u. FINKENBEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2979; C. **99**. I. 153) empfiehlt es sich, als Indikator Jodeosin zu verwenden und Ä. zuzusetzen; bei saurer Rk. zeigt der über der Wasserschicht befindliche Ä. eine braune Farbe, bei alkal. Rk. geht die Färbung in das W. über, welches dann rosa gefärbt ist. (Monatshefte für Chemie **24**. 783—89. 12/11. [2/7.*] 1903. Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN). HENLE.

Marcel Delépine, *Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Aldehydammoniak und analoge Verbindungen.* Die Einw. von HCN auf die Aldehydammoniake verläuft nach ERLENMEYER nach folgendem Schema A:

$$RCHO + NH_3 \longrightarrow RCH(OH)NH_2 + HCN \longrightarrow RCH(CN)NH_2,$$

während LIUBAVIN sie im Sinne der Gleichung B:

$$RCH(OH)NH_2 + HCN = RCHO + HCN\cdot NH_3 = RCH(CN)NH_2 + H_2O$$

verlaufen läßt. Beide Auffassungen versagen indessen, wenn man von N-Verbb. ausgeht, die, wie Äthylidenimin, Methylenmethylimin etc., frei von O sind. Tatsächlich erhält man bei der Einw. von HCN auf Aldehydammoniak **oder** Äthylidenimin in Ggw. oder Abwesenheit eines Lösungsmittels (W., A., Chlf.) im Sinne der Gleichung C:

$$4CH_3\cdot CH:NH + 5HCN = CN\cdot NH_4 + 2NH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CN + NH[CH(CH_3)\cdot CN]_2$$

nur die Hälfte des nach Schema A zu erwartenden Aminopropionitrils. Vf. hält dieses Resultat für die Folge der Ggw. von —$[CH_3]CH\cdot NH\cdot CH[CH_3]$- Gruppen im

Molekül des Aldehydommoniaks oder seines Anhydrids. Man würde sich den Reaktionsverlauf wie folgt zu erklären haben:

1. $NH<[CH(CH_3)\cdot NH]_2>CH\cdot CH_3 + HCN = CH_3\cdot CH[N:CH\cdot CH_3]_2 + CN\cdot NH_4$.
2. $CH_3\cdot CH[N:CH\cdot CH_3]_2 + 2HCN = CH_3\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN]_2$.
3. $CH_3\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN]_2 + HCN =$
$NH_2\cdot CH[CH_3]\cdot CN + CN[CH_3]\cdot CH\cdot NH\cdot CH[CH_3]\cdot CN$.

Die durch die Gleichung C ausgedrückte Amino- u. Iminopropionitrilmenge weicht von der sich aus den drei letzteren Gleichungen ableitenden ab. Dies rührt daher, daſs ein Teil des Äthylidenimins in der depolymerisierten Form reagiert. Letztere Erscheinung tritt beim Methylenmethylimin stark in den Vordergrund, indem dieses 88% Aminosarkosinsäurenitril, $CN\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, liefert.

Die eingangs erwähnten klassischen Reaktionsgleichungen, welche die Elemente des W. enthalten und eine theoretische Ausbeute an Aminonitril erwarten lassen, müssen also modifiziert werden. Das einfachste ist, zum Ausdruck zu bringen, daſs die HCN durch die Doppelbindungen der Imine fixiert wird: $CH_3\cdot CH:NH + HCN = CH_3\cdot CH[CN]\cdot NH_2$. In den Fällen, wo die als Ausgangsmaterial dienenden N-Verbb. polymerisiert sind, muſs man komplexere Rkk. erwarten, deren Mechanismus oben an einem Beispiel erläutert worden ist. Ebenso werden die Gleichungen für die homologen Aldehydammoniake modifiziert werden müssen, welche Aldehyd und Ammoniak in verschiedenem Verhältnis enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 984—86. [7/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Armin Hochstetter u. **Moritz Kohn**, *Über die Einwirkung von Methylamin und von Dimethylamin auf Mesityloxyd.* Schüttelt man *Mesityloxyd* mit etwa der gleichen Gewichtsmenge wss. 33%ig. Methylaminlsg., so erfolgt Addition und B. des von GÖTSCHMANN (LIBIEGs Ann. **197**. 27. 38) aus Aceton und Methylamin erhaltenen *Methyldiacetonamins*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_3$. — Pt Salz, $(C_7H_{15}ON\cdot HCl)_2PtCl_4$, orangerote Kristalle. — Oxim, $C_7H_{16}ON_2$, Kristalle aus Lg., F. 57—59°, Kp_{10}. 131°. — Oxalat des Oxims, $(C_7H_{16}ON_2)_2C_2H_2O_4$, weiſses Kristallmehl aus h. A. — Dibenzoylderivat des Oxims, $C_{21}H_{24}O_3N_2$, weiſses, aus alkoh. Lsg. durch W. fällbares Pulver, F. 100—103°. — Mit wss. Dimethylaminlsg. reagiert Mesityloxyd gleichfalls und liefert *Dimethyldiacetonamin*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$. — Oxim, $C_8H_{18}ON_2$, weiſse, nadelförmige Kristalle aus Lg., die bei 38—40° erweichen u. bei 46—47° schm., Kp_{17}. 136—138°. — Oxalat des Oxims, $(C_8H_{18}ON_2)_2C_2H_2O_4$, weiſses, hygroskopisches, aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbares Pulver. — Beim Erhitzen zerfallen Methylacetonamin und Dimethylacetonamin wieder in Mesityloxyd u. Methylamin bezw. Dimethylamin; eine sofortige Zers. bei gewöhnlicher Temperatur findet aber, entgegen der Angabe GÖTSCHMANNS, nicht statt. (Monatshefte f. Chemie **24**. 773—82. 12/11. [9/7.*] 1903. Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) HENLE.

Moritz Kohn, *Zur Kenntnis des Diacetonalkohols und des Mesityloxyds.* Unterwirft man *Diacetonalkohol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, in wss. Lsg. der Oxydation mit Natriumhypobromit, so resultiert als Hauptreaktionsprod. *β-Oxyisovaleriansäure*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$; *Mesityloxyd*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$, liefert, in gleicher Weise oxydiert, *Dimethylakrylsäure*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CO_2H$. (Monatshefte f. Chemie **24**. 765—72. 12/11. [9/7.*] 1903. Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) HENLE.

W. A. Bone und **H. Henstock**, *Die Eliminierung von Bromwasserstoff aus Brom-as-dimethylbernsteinsäure und aus Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid.* Die durch Erhitzen von as-Dimethylbernsteinsäure mit der berechneten Menge Br im Rohr auf 130—140° zu gewinnende *Brom-as-dimethylbernsteinsäure*, $HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (F. 140°), wird beim Erhitzen mit Diäthylanilin auf 130° unter HBr-

Abspaltung und CO_2-Entw. zers.: $2C_6H_9O_4Br = 2CO_2 + 2HBr + C_{10}H_{16}O_4$, und ergibt *ω,ω,ω',ω'-Tetramethyldihydromuconsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, durchsichtige, in organischen Lösungsmitteln aufser PAe. sll. Prismen vom F. 70°, die alkal. $KMnO_4$-Lsg. rasch entfärben unter B. von *Tetramethyldioxyadipinsäure*, $[\cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$, F. 129—130°, $K_{25.} = 0{,}001684$. Letztgenannte S. destilliert unter gewöhnlichem Druck unverändert, wird aber durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein flüssiges Anhydrid übergeführt.

Mit Rücksicht auf die Beobachtung von PAOLINI (Gaz. chim. ital. **30**. II. 497; C. **1901**. I. 512), dafs bei Einw. von PCl_5 auf Oxytrimethylbernsteinsäureäthylester Dimethyltrimethylendicarbonsäureäthylester gebildet wird, wurde die von BONE und SPRANKLING (J. Chem. Soc. London **81**. 50; C. **1902**. I. 180. 409) ausgeführte Arbeit über die Einw. von Diäthylanilin auf Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid wiederholt. Das Studium der physikalischen Eigenschaften der resultierenden S. bestätigte die früher ausgesprochene Ansicht, dafs diese S. als Methylendimethylbernsteinsäure, $CH_2 : C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, anzusprechen ist. Sie schm. bei 142°, hat $K_{25.} = 0{,}01597$ und gibt ein unl. Ca-Salz. Von W. H. PERKIN sen. ausgeführte Bestst. des Brechungsvermögens und des magnetischen Drehvermögens des Methylendimethylbernsteinsäureäthylesters stützen die für den ungesättigten Charakter und gegen eine Trimethylenkonfiguration der genannten S. sprechenden Gründe. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 247—48. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

F. G. P. Remfry und **J. F. Thorpe**, *Konstitution des Cyanessigsäureäthylesters. Kondensation des Cyanessigsäureäthylesters mit seinem Natriumderivat.* Erhitzt man Natriumcyanessigester in alkoh. Lsg. 2 Stdn. lang mit der äquimolekularen Menge *Cyanessigsäureäthylester* auf 100°, so erhält man in guter Ausbeute (70% der Theorie) eine *Verbindung* $CH_2(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 53°, $Kp_{20.}$ 235° unter partieller Zers. Durch Kochen mit Sodalsg. wird die Verb. verseift, und es resultiert eine *Säure* von der Zus. $CH_2(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, Prismen aus W., die bei 142° unter CO_2-Entw. schm. und hierbei in eine *Substanz* von der Zus. $(C_7H_{10}O_2N_2)_X$ umgewandelt werden; letztere kristallisiert aus Eg. in gelben Nadeln ohne bestimmten F. und liefert bei der Dest. die *Verbindung* $CH_2(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$, Prismen aus absol. A., F. 181°, $Kp_{25.}$ 208°. Bei der Dest. des NH_4-Salzes der S. vom F. 142° unter vermindertem Druck wird gleichfalls die Verb. vom F. 181° gebildet. — Durch konz. wss. Kalilauge werden die Verbb. vom F. 53° und 142° unter B. von Malonsäure, die Verb. vom F. 181° unter B. von Malonsäure und Essigsäure hydrolysiert.

Erhitzt man das Na-Derivat des Kondensationsprod. vom F. 53° mit CH_3J, so erhält man eine *Verb.* von der Zus. $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, Prismen aus verd. A., F. 63°, $Kp_{20.}$ 220° ohne Zers. Sodalsg. verwandelt sie in die *Säure* $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, Platten aus W., die bei 145° unter CO_2-Entw. schm. und hierbei übergehen in eine *Substanz* $(C_6H_{12}O_2N_2)_X$. Letztere hat keinen bestimmten F. und liefert bei der Dest. die *Verbindung* $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$, Prismen aus absol. A., F. 121°. Erhitzt man die S. vom F. 145° längere Zeit mit Sodalsg., oder destilliert man ihr NH_4-Salz, so resultiert gleichfalls die Verb. vom F. 121°. — Die Verbb. vom F. 63° und 145° geben bei der Hydrolyse mit wss. Kali Malonsäure und Methylmalonsäure, die Verb. vom F. 121° gibt Methylmalonsäure und Essigsäure.

Mit Äthyljodid liefert das Na-Derivat des Kondensationsprod vom F. 53° die *Verbindung* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, Prismen aus verd. A., F. 68°, $Kp_{20.}$ 215° ohne Zers. Sodalsg. verwandelt diese Verb. in die *Säure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$, Kristalle aus W. vom F. 153° unter Entw. von CO_2 und Umwandlung in eine unschmelzbare *Substanz* $(C_9H_{14}O_2N_2)_X$.

Letztere geht bei der Dest. über in die *Verbindung* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$, Platten aus absol. A., F. 115°. — Die Hydrolyse der Substanzen vom F. 68° und 153° ergibt Malonsäure und Äthylmalonsäure; die Verb. vom F. 115° liefert Äthylmalonsäure und Essigsäure.

Behandelt man das Kondensationsprod. vom F. 53° mit überschüssigem $NaOC_2H_5$ und CH_3J, so verwandelt es sich in die *Verbindung* $(CH_3)_2C(CN) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot O \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 120°. Wss. Kalilauge hydrolysiert diese Verb. zu Methylmalonsäure und Dimethylmalonsäure. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 241—42. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

C. Häussermann, *Zur Kenntnis der Nitrozellulose.* Kollodiumwolle, Schiefsbaumwolle, sowie mit Nitriersäure behandelte Sulfitzellulose liefern beim Kochen mit NaOH, Ba-, Sr- oder Ca-Hydroxyd ein Destillat, das sehr kleine Mengen einer mit Wasserdampf flüchtigen, mit Alkali und Jod Jodoform liefernden Substanz enthält. Letztere könnte, ihrem Verhalten gegen ammoniakal. Ag-Lsg., fuchsinschweflige S., m-Phenylendiamin, sowie Dimethylamin + Nitroprussidnatrium entsprechend, *Acetaldehyd* sein, reduziert aber FEHLINGsche Lsg. auch in der Wärme nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3956. 12/12. [6/11.] 1903. Stuttgart. Technische Hochschule.) STELZNER.

A. C. Cumming, *Die Bildung von Harnstoff durch direkte Hydrolyse von Bleicyanat.* Das durch Zufügen von Bleinitrat zu einer mittels Ba-Nitrats von Carbonat befreiten wss. Lsg. von Kaliumcyanat zu gewinnende, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständige und mit k. W. auszuwaschende *Bleicyanat* wird durch sd. W. leicht u. quantitativ nach der Gleichung: $Pb(CNO)_2 + 2H_2O = PbCO_3 + CO(NH_2)_2$ zu Pb-Carbonat und *Harnstoff* hydrolysiert. — Eine B. von NH_4-Cyanat war nicht zu beobachten; die Rk. ist also von allen bisher bekannten Synthesen verschieden. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 274. 11/12. [3/12.*] 1903.) HENLE.

Hermann Grossmann, *Über Rhodanocyanide des Kupfers.* Aus 1 Mol. $HgCl_2$ und 4 Mol. Kaliumrhodanid in W. entsteht auf Zusatz von KCN das swl. Rhodanocyanid in Nadeln. Das schon bekannte *Kupferrhodanocyanid*, $CuCN \cdot 2KCN \cdot KCNS \cdot {}^1/_2H_2O$, scheidet sich aus einer Lsg. von CuCN in 2 Mol. KCN und 1 Mol. KCNS in farblosen Nadeln beim Eindampfen ab. Wenn man CuCN in konz. wss. Lsg. von Kalium- oder Ammoniumrhodanid bringt, so entsteht $2CuCN \cdot 3KSN$, nach **Hülsewig** rhombische Tafeln mit wenig ausgeprägtem Pinakoid, und $2CuCN \cdot 3NH_4SCN$, rhombische Tafeln mit gleichmäfsig ausgebildetem Brachy- und Makropinakoid. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 407—10. 30/11. [2/10.] 1903. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Hermann Grossmann, *Über einige Halogenorhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion.* Während aus $Hg(NO_3)_2$-Lsgg. durch Kaliumrhodanid Quecksilberrhodanid gefällt wird, geschieht das Gleiche gewöhnlich mit $HgCl_2$ nicht. Vf. findet die Ursache in der geringeren Tendenz der Nitrate, sich mit dem gebildeten Alkalisalz zu Komplexen zu vereinigen. Neu erhalten wurde das *Kadmiumquecksilberrhodanid*, $Cd \cdot Hg(SCN)_4$. In konz. Lsgg. von Kalium- und Ammoniumchlorid löst sich in der Siedehitze $Hg(SCN)_2$ reichlich auf, und aus beiden kristallisieren beim Abkühlen Kalium-, resp. Ammoniumkomplexsalze aus. Jenes $Hg(SCN)_2KCl$ bildet Nadeln, dieses entspricht der Formel $Hg(SCN)_2 \cdot NH_4Cl$ u. besteht aus grofsen Tafeln mit häufiger Zwillingsbildung. Nach WERNER sind sie als *Kalium(Ammonium-)merkurichlororhodanide*, $[HgCl \cdot (SCN)_2] \cdot M$, aufzufassen. Durch reines W. werden beide zersetzt unter Abspaltung von $Hg(CNS)_2$. Läfst man Quecksilberrhodanid mit konz. KBr-Lsg. zusammenwirken, so erhält man

ein Gemisch von Komplexsalzen. Löst man aber 1 Mol. HgCNS in 2 Mol. KBr, dann gewinnt man ll. nadelförmige Kristalle der Formel $Hg(SCN)_2 \cdot 2KBr$ oder nach WERNER $[Hg(SCN)_2 \cdot Br_2]K_2$. Ohne weiteres entsteht das Ammoniumsalz

$$Hg(SCN)_2 \cdot NH_4Br = [Hg(SCN)_2Br]NH_4.$$

Diese Verbb. sind deswegen als Komplexsalze aufzufassen, als eine starke Löslichkeitsbeeinflussung des $Hg(CNS)_2$ und $HgCl_2(Br_2)$ durch Ammoniumrhodanid zu beobachten ist. Verfährt man so, dafs man 1 Mol. Merkuribromid mit 2 Mol. Rhodankalium reagieren läfst, dann erhält man ähnliche Erscheinungen wie beim Arbeiten in konz. wss. Lsgg. des Chlorids. Rein erhält man die Verb. $HgBr_2 \cdot KSCN$ aus der alkoh. Lsg. der Komponenten. Nach WERNER ist sie als *Kaliummerkuridibromorhodanid*, $[Hg(SCN)Br_2]K$, aufzufassen. — Ähnlich entsteht aus Bariumrhodanid $2HgBr_2 \cdot Ba(SCN)_2 \cdot 5H_2O$. — PHILIPP gibt an, dafs $HgJ_2 \cdot 2KSCN$ mit $2H_2O$ kristallisiere, während Vf. es immer ohne W. in schwach gelblich gefärbten Nadeln erhielt. Eine Lsg. von NH_4SCN sättigt sich mit 1,2 Mol. HgJ_2 ab, sie bildet das Salz $HgJ_2 \cdot 2NH_4SCN$. Die beiden letzten Salze sind als *Dikalium-(ammonium-)merkuridijodorhodanid*, $[Hg(SCN)_2 \cdot J_2]M_2$, zu bezeichnen. — Vom Kadmium wurden dargestellt: $Cd(SCN)_2 \cdot 2KCl$ u. $Cd(SCN)_2 \cdot 2NH_4Cl$, nach dem Typus $(CdX_4)M_2$ als *Dikalium(ammonium-)kadmiumdichlororhodanide* zu bezeichnen. — $Cd(SCN)_2NH_4Br + H_2O$ und $Cd(SCN)_2KBr + H_2O$, welche nach dem Typus $[Cd(SCN)_2Br]M + H_2O$ als *Kalium(ammonium-)kadmiumbromorhodanide* aufzufassen sind. — Daneben besteht noch die zweite Reihe: $Cd(SCN)_2 \cdot 2KBr$ und $Cd(SCN)_2 \cdot 2NH_4Br$. — *Alkalikadmiumdijodorhodanide*, $[Cd(SCN)_2J_2]M_2$, sind das Salz $CdJ_2 \cdot 2NH_4SCN$ und $CdJ_2 \cdot 2KSCN$.

Über die komplexbildende Kraft des Rhodanions. Analytisch gehört das Ion SCN′ zu den Halogenionen, denen auch das Ion CN′ zuzurechnen ist. F nimmt eine von den übrigen abweichende Stellung ein. Die schwache Cyanwasserstoffsäure steht zu den analogen Verbb. der anderen Elemente in einem gewissen Gegensatz dadurch, dafs sie sehr schwach ist und beständige komplexe Doppelcyanide liefert. Durch die Anlagerung von S zum SCN′ wird das Anion beträchtlich gestärkt, seine Tendenz zur Komplexbildung vermindert. Nach HELLWIG hätte man zu ordnen in abnehmendem Sinne dieser Eigenschaft Cl′, Br′, J′, SCN′, CN′. Dem widerspricht aber, dafs das Löslichkeitsprod. der Jodide fast durchweg kleiner als das der Rhodanide ist und die grofse Beständigkeit jodhaltiger Komplexe, was auch BERSCH quantitativ durch Löslichkeitsbestst. von HgO in Alkalihalogeniden bestätigt hat. Für das Quecksilber im besonderen ist nach der bakterientötenden Kraft das Jodid stärker komplex als das Rhodanid. Hiernach wäre also das Rhodan vor das J zu stellen. Die Unterschiede zwischen Br und Rhodan sind indessen auch nicht sehr grofs. So ist die Löslichkeit teils gröfser bei den Rhodaniden von Tl, Ag-Verbb., teils geringer bei CuO, Cd. Bei Hg hat nach BERSCH Rhodan, bei Cd Brom gröfsere Komplexbildung ergeben.

Über Rhodanosalze. Aus einer Zusammenstellung der bekannten Rhodanosalze, die zwar manche Abweichungen, jedoch keine prinzipiellen erkennen läfst, geht hervor, dafs wie bei den Halogenosalzen die Rhodanide der Alkalien und alkalischen Erden bei der Salzbildung die Stelle einnehmen, welche dem basischen Oxyde bei den Oxosalzen zukommt, während die Rhodanide der Schwermetalle den sauren Bestandteil bilden. Die Elemente Zn, Cd, Hg, Pt sind typische Rhodanosalz- wie Halogenosalzbildner. Von einwertigen Metallen bilden Ag, Cu, Au, Tl Doppelsalze; von letzterem besteht kein Analogon bei den Halogenosalzen. Ag bildet eigenartige Doppel- und Tripelsalze. Der häufigste Typus ist $A(X_4)M_2$ (A = Centralatom, M ein einwertiges Alkalimetall). Er findet sich bei Ca, Sr, Mg, Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Fe^{II}, Pt^{II}. Daneben besteht $(AX_2)M$ und $(AX_6)M_4$, dieser häufiger

als bei den Bromo- u. Jodosalzen. Al, Cr, Fe^{III}, Bi u. Vd^{III} zeigen den WERNERschen Maximaltypus $(AX_6)M_3$ fast ausschliefslich. Von vierwertigen Elementen kennt man nur bei Pt reine Rhodanosalze. Vom Cd und Hg sind zwei polymolekulare, den Halogenosäureanhydriden analoge Verbb. bekannt. Vom Hg und Pt sind freie Rhodanosäuren teils isoliert, teils als in Lsg. vorhanden nachgewiesen. Mischsalze mit Halogenoverbb. sind bisher nur von Cd und Hg gewonnen worden. Der Wassergehalt zeigt ähnliche Regelmäfsigkeiten, wie PFEIFFER und WERNER bei Halogenosalzen gefunden haben. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 411—47. 30/11. [Sept.] 1903. Münster. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

W. A. Bone u. C. H. G. Sprankling, *Dissociationskonstanten von Trimethylencarbonsäuren.* Die folgenden Werte wurden erhalten: für *Trimethylencarbonsäure* K_{25}. = 0,00171, für *Trimethylen-1,1-dicarbonsäure* K_{25}. = 2,08, für *cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure* K_{25}. = 0,042, für *trans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure* K_{25}. = 0,0215. — Ein Vergleich der Zahlen mit denen der entspechenden, um 2 H-Atome reicheren, gesättigten SS. mit offener Kette zeigt, dafs die B. des Trimethylenrings ein Ansteigen der Konstanten bewirkt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 247. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

Eug. Bamberger, *Zur Isomerie der Diazotate.* Aus der vor kurzem erschienenen Unters. von v. ZAWICKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3336; C. **1903**. II. 1165) geht hervor, dafs das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender SS. nicht nur für die Pseudosäuren, sondern auch für manche amphotere Elektrolyte zutreffen kann. Hiernach sieht sich Vf. veranlafst, die Annahme von drei isomeren Formen von *Diazoverbindungen*, $C_6H_5 \cdot N_2OH$, nämlich Diazoniumhydroxyd, normales Diazobenzolhydroxyd u. Isodiazobenzolhydroxyd (vgl. LIEBIGs Ann. **313**. 98; C. **1900**. II. 1102), wieder aufzugeben; er nimmt jetzt zwei Isomere an:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \vdots N \\ | \\ OH \end{array} \qquad \text{und} \qquad C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$$

Diazoniumhydroxyd Isodiazobenzolhydroxyd;

ersteres vermag als amphoterer Elektrolyt sowohl mit SS. wie mit Basen Salze zu bilden. Diesen Standpunkt hatte der Vf. bereits in seiner Abhandlung „Zur Theorie der Diazoverb." Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 444; C. **95**. I. 841 vertreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4054—55. 12/12. [25/11.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Johannes Thiele, *Über Isomerie bei den Salzen des Aminoazobenzols.* Das bisher bekannte Chlorhydrat des Aminoazobenzols kristallisiert in dunkel gefärbten Nadeln. Der Vf. hat gefunden, dafs ein *hellrotes Chlorhydrat des Aminoazobenzols*, $C_{12}H_{11}N_3 \cdot HCl$, entsteht, wenn man zu einer Lsg. von 2,5 g Amidoazobenzol in 150 ccm Ä. so viel äth. HCl (nicht ganz 50 ccm eines Gemisches von 1,5 ccm rauch. Salzsäure, 10 ccm absol. A. und 40 ccm Ä.) gibt, dafs noch ein geringer Überschufs an Base vorhanden ist. Das hellrote Salz entsteht ferner, wenn man eine wss. Lsg. von Aminoazobenzol mit Kochsalzlsg. fällt. Es bildet ein hell fleischrotes Pulver, welches trocken und frei von überschüssiger HCl beständig ist. In feuchtem Zustande, besonders bei Ggw. von freier HCl, ferner durch Druck oder durch Erhitzen geht es in das dunkel gefärbte Salz über.

Löst man Aminoazobenzol in konz. H_2SO_4, so fällt beim Verdünnen mit W. das *Sulfat* als helles, in der Fl. fast weifs erscheinendes Pulver; aufser diesem Sulfat existiert auch eine dunkelviolette Modifikation des schwefelsauren Aminoazobenzols.

Die Isomerie dieser Salze soll noch näher untersucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3965—67. 12/12. [12/11.] 1903. Strafsburg. Univ.-Lab.) PRAGER.

C. W. Moore, *Die Bildung von Phloroglucin durch Einwirkung von Malonsäureester auf sein Natriumderivat.* Das beim Erhitzen von *Malonsäureäthylester* mit seinem Natriumderivat auf 145° sich bildende Phloroglucinderivat vom F. 104° ist nicht, wie BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3457) angibt, Phloroglucintricarbonsäureäthylester, sondern *Phloroglucindicarbonsäureäthylester*, $C_6H^1(OH)_3^{2,4,6}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2^{3,5}$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es ein Triacetylderivat; durch Br wird es in das von BALLY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1770) beschriebene Bromid $C_6Br(OH)_3(CO_2C_2H_5)_2$ übergeführt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 276. 11/12. [3/12.*] 1903.) HENLE.

O. Anselmino, *Abbau von Phenylhydrazonen.* Nach einer früheren Beobachtung des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 582; C. **1903**. I. 709) zerfällt das Salicylaldehydphenylhydrazon bei der trockenen Dest. in o-Cyanphenol und Anilin. — Beim *p-Oxybenzaldehydphenylhydrazon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Nädelchen aus verd. A.; F. 184°), war eine analoge Rk. nicht durchzuführen; das Destillat enthielt nur geringe Mengen *Anilin*. — *p-Oxybenzaldehydacetylphenylhydrazon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(COCH_3)C_6H_5$, aus der Diacetylverb. durch Verseifen gewonnen; kurze Nadeln aus A.; F. 182°; ll. in A., Eg.; kl. in Bzl., Lg.; zers. sich oberhalb seines F. unter fast quantitativer B. von *Acetanilid*. — *p-Acetoxybenzaldehydacetylphenylhydrazon*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_5$. Linsenförmige Aggregate aus Bzl. + Lg.; F. 148°; lieferte bei der trockenen Dest. Acetanilid und kleine Mengen *p-Cyanphenolacetat*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3$, vom F. 57°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3974—75. 12/12. [19/11.] 1903. Greifswald. Chem. Inst.) STELZNER.

R. C. Farmer, *Saure Salze einbasischer Säuren.* Substituierte Benzoesäuren besitzen die allgemeine Eigenschaft, Salze zu bilden, die auf 1 Mol. freier S. 1 Mol. eines Neutralsalzes enthalten. Es wurden die sauren Salze der Benzoesäure und ihrer Methyl-, Oxy-, Brom- und Nitroderivate untersucht. Die Substanzen bilden wohldefinierte, kristallinische Verbb., welche beim F. der freien S. keine Veränderung erleiden; durch indifferente Lösungsmittel werden sie nicht angegriffen, wohl aber durch H_2O, welches sie sofort zers. Verss. über das Verteilungsverhältnis der SS. zwischen Benzol und wss. Lsgg. ihrer Normalsalze ergaben, daſs die sauren Salze in wss. Lsg. in merklicher Menge nicht existieren. In Alkohol dagegen ist die Dissociation, wie beim Kp. ausgeführte Molekulargewichtsbestst. lehren, nur eine partielle. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 274. 11/12. [3/12.*] 1903.) HENLE.

Rud. Wegscheider, Leo Ritter Kuśy von Dúbrav u. Peter von Ruśnov, *Über die Veresterung der o-Aldehydsäuren.* (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. s. C. **1903**. II. 112.) Nachdem das Studium der Opiansäure ergeben hatte, daſs dieselbe in zwei tautomeren Modifikationen, $C_6H_2(OCH_3)_2(CHO)(CO_2H)$ und Formel I., zu existieren und demgemäſs zwei Reihen von Estern zu bilden vermag, wurden analoge Unterss. auch mit der von CLAUS und PREDARI (J. pr. Chem. [2] **55**. 173; C. **97**. I. 923) beschriebenen *Nitroopiansäure*, $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)(CHO)(CO_2H)$, ausgeführt. Es gelang, zwei isomere Nitroopiansäuremethylester, aber nur einen Äthylester darzustellen; letzterer ist vermutlich als wahrer Ester anzusprechen.

Der schon von Fink (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 924; C. **98**. I. 1238) beschriebene *Nitroopiansäure-ψ-methylester* (II.) entsteht sowohl beim Einleiten von HCl in

I. $C_6H_2(OCH_3)_2\langle\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}\rangle O$ II. $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)\langle\begin{matrix}CH(OCH_3)\\CO\end{matrix}\rangle O$

eine Lsg. von Nitroopiansäure (F. 168,5—169,5°) in CH_3OH bei Siedetemperatur, wie auch beim Erhitzen von Nitroopiansäure mit CH_3OH allein auf 100° und kristallisiert aus CH_3OH in weiſsen Nadeln vom F. 181,5—182,5°; er ist wl. in CH_3OH

(1 g löst sich in ca. 125 g h. CH_3OH), ll. in Aceton und h. Bzl., wird durch Erwärmen mit H_2O auf dem Wasserbad zu Nitroopiansäure, durch alkoh. KOH aber zu einem gelben, noch nicht näher untersuchten Prod. vom F. 260° verseift und ist gegen $KMnO_4$ sehr beständig. In verd. Lagg. ist er monomolekular; ob er als fester Körper bimolekular ist, mufs dahingestellt bleiben. — Der wahre *Nitroopiansäuremethylester*, $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)(CHO)(CO_2CH_3)$, wird erhalten, wenn das Ag-Salz der Nitroopiansäure in CH_3OH aufgeschlämmt und bei gewöhnlicher Temperatur mit CH_3J behandelt wird. Er schm. nach dem Umkristallisieren aus Bzl. u. PAe. bei 76—78° und wird durch $KMnO_4$ zu Nitrohemipinsäure oxydiert. — Bei der Behandlung von Nitroopiansäure mit Äthylalkohol u. HCl, beim Erhitzen derselben mit Äthylalkohol allein im Rohr und bei der Veresterung von nitroopiansaurem Ag mittels C_2H_5J resultiert stets der von Prinz (J. pr. Chem. [2] **24**. 358) beschriebene Nitroopiansäureäthylester vom F. 96°. (Monatshefte f. Chemie **24**. 790—804. 12/11. [9/7.*] 1903. Wien. I. chem. Univ.-Lab.) Henle.

S. Ruhemann, *Die Einwirkung von Benzamidin auf olefinische β-Diketone.* Behandelt man ein Gemisch aus *m-Nitrobenzaldehyd* und einem *β-Diketon* mit HCl, so entsteht kein Additionsprod., sondern das entsprechende *m-Nitrobenzyliden-β-diketon;* so liefern z. B. *Acetylaceton* u. m-Nitrobenzaldehyd *m-Nitrobenzylidenacetylaceton*, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH : C(COCH_3)_2$, F. 101—102°. — *m-Nitrobenzylidenbenzoylaceton*, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH : C(COCH_3)(COC_6H_5)$, kann nur in geringer Menge erhalten werden, da es durch SS. leicht zers. wird; eins dieser Zersetzungsprodd. ist *m-Nitrobenzylidenacetophenon*, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH : CH\cdot CO\cdot C_6H_5$, F. 145°. — m-Nitrobenzyliden-*β*-diketone entstehen auch bei Einw. von Piperidin auf das trockne Gemisch des Aldehyds u. des Diketons. In alkoh. Lsg. wird dagegen das gesättigte Tetraketon gebildet, wie z. B. *m-Nitrobenzylidenbisbenzoylaceton*, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)(CO\cdot C_6H_5)]_2$, F. 229—230°.

Benzamidin reagiert mit *Benzylidenbenzoylaceton*, $C_6H_5\cdot CH : C(CO\cdot CH_3)(CO\cdot C_6H_5)$, bei gewöhnlicher Temperatur unter B. eines Additionsprod. von der Konstitution $C_6H_5\cdot CH : C(CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot NH\cdot C(C_6H_5) : NH$; dasselbe schm. bei 132° u. wird durch verd. HCl unter B. von Dibenzamid zers. Ähnliche Additionsprodd. mit Benzamidin liefern die andern olefinischen *β*-Diketone; dieselben werden aber beim Erwärmen in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade verändert. So reagieren $NaOC_2H_5$ und *Benzylidenacetylaceton* mit Benzamidin bei 100° wie folgt:

$$C_6H_5\cdot CH : C(CO\cdot CH_3)_2 + C_6H_5\cdot C(NH_2) : NH + C_2H_5O = C_{17}H_{16}N_2 + CH_3\cdot CO_2C_2H_5 + H_2O;$$

die Verb. $C_{17}H_{16}N_2$ schm. bei 149—150° und ist wahrscheinlich *Dihydrodiphenylmethylpyrimidin* (I.). — Benzamidin und m-Nitrobenzylidenacetylaceton reagieren in anderer Weise u. liefern *m-Nitrophenylphenylmethylpyrimidin* (II.), F. 137—138°. —

I. $CH_3\cdot CH\langle\begin{matrix}CH : C(C_6H_5)\\ N : C(C_6H_5)\end{matrix}\rangle NH$ II. $N\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)—N\\ C(CH_3) : CH\end{matrix}\rangle C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

Benzylidendesoxybenzoin, $C_6H_5\cdot CH : C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, kondensiert sich mit Benzamidin nicht; die Einw. von HCl auf ein Gemisch aus m-Nitrobenzaldehyd und *Desoxbenzoin* verläuft ebenso wie bei Anwendung von Benzaldehyd u. ergibt eine *Verb.* von der Zus. $C_6H_4(NO_2)\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (F. 166—167°). (Proceedings Chem. Soc. **19**. 246—47. 28/11. [18/11.*] 1903.) Henle.

Arthur W. Crossley, *Hydroaromatische Verbindungen mit einfachem Kern.* Vf. bespricht in zusammenhängender Weise die zahlreichen Arbeiten über dieses Thema. (British Association Report **72**. (1902.) 120—37. Sep. v. Vf.) Hesse.

J. Kondakow und **J. Schindelmeiser**, *Über einige Fenchylderivate.* In dem

Referate J. pr. Chem. [2] **68**. 105; C. **1903**. II. 722, muſs es heiſsen, daſs Vff. das Carvestren nach BAEYER aus dem Caron durch Carylamin (nicht Carvon und Carvylamin) erhielten. Bezüglich der übrigen Druckfehler sei auf das Original verwiesen, da dieselben in dem bezüglichen Ref. sich nicht finden. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 472. 27/11. 1903.) ROTH-Breslau.

Roure-Bertrand fils, *Über ätherische Öle.* Auſser den Angaben über die Kultur und die Ernte der Riechstoffe produzierenden Pflanzen Südfrankreichs enthalten die „wissenschaftlichen und industriellen Berichte" der genannten Firma folgende anderweitig noch nicht veröffentlichte Unterss.: 1. *Über die Verteilung der organischen Verbindungen in dem Mandarinenbaum (Zwergapfelsinenbaum, Citrus madurensis) während der verschiedenen Stadien der Entwicklung.* Das ätherische Öl dieses Baumes enthält reichliche Mengen *Methylanthranilsäuremethylester* (vergl. CHARABOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 580; C. **1902**. II. 1257; HESSE und ZEITSCHEL, Chem. Ztschr. **2**. 403; C. **1903**. II. 879). Die genaue Bestimmbarkeit dieses Esters ermöglicht es, die Änderung des ätherischen Öls während des Wachstums des Baumes an diesem Ester genau zu verfolgen. Auch die anderen Bestandteile des Baumes, der Wassergehalt der Blätter und der Stengel, der Gehalt an flüchtigen SS. etc. wurden in ihren Änderungen verfolgt. Bezüglich der Einzelheiten der Unters. u. der Eigenschaften der verschiedenen Öle sei auf das Original verwiesen. Über die Entw. in den verschiedenen Stadien ergaben die Unterss. folgende Resultate: Im ersten Stadium der Vegetation sind die Stengel wasserärmer als die Blätter, der Unterschied wird beim weiteren Wachstum noch ausgesprochener. Der Gehalt an flüchtigen Säuren wird kleiner, wenn man von den Blättern zum Holz übergeht. In einem und demselben Organ ist im ersten Entwicklungsstadium der Säuregehalt gröſser als später. Dem absoluten Wert nach aber ist der Säuregehalt bei den alten Blättern gröſser. Hieraus ergibt sich, daſs beim weiteren Verlauf des Wachstums mehr flüchtige SS. entstehen, als verschwinden.

Der Verfolg der *Entwicklung der riechenden Bestandteile* ergab folgende Resultate: Im jungen Blatt ist die B. von ätherischem Öl am lebhaftesten. Der Ölgehalt der Blätter ist um ein Mehrfaches gröſser als der der Stengel u. Zweige, besonders bei den jungen Organen. In den Blättern bilden sich später neue Mengen Methylanthranilsäuremethylester, die in den Stengeln vorhandene Menge des Esters wird gleichfalls gröſser, aber nicht in dem Maſse, wie bei den Blättern. Wahrscheinlich tritt Ester von den Blättern in die Stengel über.

Die im ätherischen Mandarinenöl auſser den ca. 80% Methylanthranilsäuremethylester noch vorhandenen Terpenverbb. werden bei den Blättern kleiner. Aber der Verlust, den die Blätter erleiden, ist kleiner als der entsprechende Gewinn der Stengel an diesen Bestandteilen. Also findet keine Zerstörung von Terpenverbb. während der Weiterentw. des Baumes, sondern im Gegenteil eine Neubildung von Terpenverb. statt.

2. *Biochemische Veränderungen bei der Pfefferminze durch Parasiten.* Bei der früher von CHARABOT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 117; C. **98**. I. 621) untersuchten Veränderung des Blütenstandes der Pfefferminze durch Insektenstiche findet eine Vermehrung des Gewichtes der Pflanze und der Ausbeute an ätherischem Pfefferminzöl statt. Die Qualität des Öls wird aber geringer. Genauere Unterss. über diese Erscheinungen haben nun ergeben, daſs dem infolge des Insektenstiches stattfindenden Verschwinden der Blüten auch ein Verschwinden des gröſseren Teils des Gehaltes des ätherischen Öls an *Menthon* entspricht. Andererseits geht der stärkeren Entwicklung der grünen Organe der Pflanze eine gröſsere Esterbildung parallel.

3. *Algerisches Basilicumöl* hatte folgende Eigenschaften: D^{15}. 0,895, opt. Drehung:

—11°28, V.-Z. = 12,3 (entsprechend 4,3% Ester); Acetylzahl: 138,1 (entsprechend: 42,5% Terpenalkohole). Die eingehendere Unters. (vergl. die entsprechenden Unterss. von DUPONT u. GUERLAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 309; C. **97**. I. 552 u. BERTRAM und WALBAUM, Arch. der Pharm. **235**. 176; C. **97**. I. 1233) ergab die Ggw. von *Eucalyptol* (*Cineol*), *Linalool* und *Esdragol*. (Geschäftsbericht [1] Nr. 8. [Oktober 1903].) HESSE.

A. Tschirch und **Georg Schmidt**, *Über den Harzbalsam von Pinus Laricio Poiret* (*Österreichischer Terpentin*). Das in Niederösterreich von der Schwarzföhre, Pinus Laricio Poiret, gewonnene Terpentin stellt eine zähfl., undurchsichtige M. von Honigkonsistenz, angenehmem, stark terpentinölartigem Geruch u. bittrem, etwas kratzendem Geschmack dar, D^{15}. 1,875, vollständig l. in A., Aceton, Essigäther, Ä., Methylalkohol, Terpentinöl, Chlf., Amylalkohol, Pyridin, Bzl. u. CCl_4, fast l. in h. Eg., CS_2, PAe., unl. in W., letzterem jedoch einen bitteren Geschmack verleihend. Enthält keine Methoxylgruppe und keine Paracumarsäure, ist also mit dem Überwallungsharz der Schwarzföhre nicht identisch, Säurezahl im Mittel: 113,2—117,67, Verseifungszahl im Mittel: 113,28—125,15. Unter den Prodd. der trocknen Dest. waren Ameisen-, Essig- u. Bernsteinsäure nachzuweisen. Die in bekannter Weise ausgeführte Unters. des Terpentins ergab folgende Resultate:

Der äth. Harzlsg. konnte durch 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. eine amorphe Harzsäure, die *Laricopininsäure*, $C_{21}H_{30}O_4$, in einer Menge von 25% entzogen werden; weifses Pulver, l. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf. u. CS_2, beginnt bei 75° zu sintern u. schm. bei 80°, optisch inaktiv, wird durch Bleiacetat in alkoh. Lsg. nicht gefällt; Säurezahl 176,97—178,2, Verseifungszahl: 222,25—242,9. Aus der von der Laricopininsäure befreiten äth. Harzlsg. nahm 1%ig. Sodalsg. 34% einer kristallinischen Harzsäure, der *Laricopinonsäure*, $C_{20}H_{28}O_4$, F. 97°, auf. Kristallisiert aus einem A.-Holzgeistgemisch, l. wie die vorhergehende S., optisch inaktiv, nicht acetylierbar; Säurezahl im Mittel: 181,07—185,45, Verseifungszahl im Mittel: 210,05—257,2. $Ag \cdot C_{20}H_{27}O_4$, weifse, sich leicht zers. Flocken, unl. in A., Chlf. u. Ä., ll. in ammoniakalischen Fll. $Pb(C_{20}H_{27}O_4)_2$, weifser Nd., unl. in A., Chlf., Ä. u. W. $Ba(C_{20}H_{27}O_4)_2$, gleicht dem vorhergehenden Salz. — Die von den beiden Harzsäuren befreite äth. Harzlsg. gab an 1%ig. wss. Kalilauge nichts mehr ab. Dieser Rückstand bestand zu 2% aus einem gegen KOH indifferenten Resen, dem *Laricopinoresen*, braungelbe, nicht kristallinisch zu erhaltende M., l. in A., Ä., Chlf., PAe., Eg. und w. 80%ig. Chloralhydratlsg., und zu 35% aus einem äth. Öl, einer farblosen, leichtbeweglichen Fl. von angenehmem Terpentingeruch, D. 0,872, Kp. 154—164°, Kp. der Hauptfraktion 155—160°. — Den Schlufs der Abhandlung bildet ein botanischer Teil und ein Anhang. In letzterem gibt TSCHIRCH eine Übersicht über die seither isolierten Harzsäuren der Koniferen, die sich in 2 Gruppen scheiden lassen, in die der Abiëtinsäure (mit Verseifungszahlen) und die der Pimarsäure (ohne Verseifungszahlen). (Arch. der Pharm. **241**. 570—88. 21/11. 1903. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Walter L. Jennings, *Über die Konstitution des Rosanilins und des Pararosanilins*. Veranlafst durch ähnliche Verss. von BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2774; C. **1903**. II. 883) teilt der Vf. die folgenden Beobachtungen mit, welche ihm als starke Stütze der chinoiden Formel des Fuchsins und Parafuchsins erscheinen. — Wie er schon vor 10 Jahren mit E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2221) feststellte, erhält man durch Zufügen von 30 ccm 33%ig. NaOH zu einer auf 2° abgekühlten Lsg. von 2 g Parafuchsin in 2 l W., rasches Ausschütteln mit 300 ccm Essigester und Fällen des Extrakts mit PAe. einen dunkelroten amorphen Nd., welcher der Analyse nach ein Gemisch von Carbinol-, $C_{19}H_{19}ON_3$, und Anhydroverb., $C_{19}H_{17}N_3$, ist, aber auch eine chinhydron-

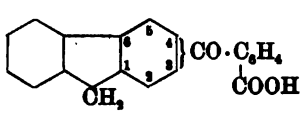
artige Verb. des Carbinols mit dem Imid sein kann (vgl. auch H. WEIL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3141; C. **1900**. II. 1275 und A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 752; C. **1900**. I. 908). — Beweisender sind die folgenden neueren Verss. Eine Lsg. von 3,5 g Handelsfuchsin in 500 ccm W. wurde langsam in eine sd. Lsg. von 5 g reinem NaOH in 500 ccm W. eingegossen; der entstehende rotbraune Nd. löste sich langsam auf, und als nach $1^1/_2$-stdg. Sieden filtriert wurde, kristallisierten 1,5 g reiner Carbinolbase, $C_{20}H_{21}ON_3$, in fast farblosen Nadeln aus. Bei 186° schm. die Verb. unter H_2O-Entw., und nach 2-stdg. Erhitzen auf 200° hatte sie genau 1 Mol. W. abgespalten unter Zurücklassung von *Anhydro-p-triaminotriphenyltolylcarbinol*, $C_{20}H_{19}N_3$. Dunkelrote, in W. unl., amorphe M.; in Aceton mit roter Farbe ll., in Methylalkohol etwas schwerer l., sonst kl.; wird aus Aceton durch Ä. partiell als hygroskopische M. gefällt; liefert beim Eindampfen mit verd. HCl die berechnete Menge *Fuchsin*, $C_{20}H_{20}N_3Cl$. — Ganz analog läfst sich das *Anhydro-p-triaminotriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{17}N_3$, aus dem Pararosanilin gewinnen, nur mufs man hier, da die Carbinolbase erst bei 205° schm., 1 Stde. auf 215—220° erhitzen (bei längerem oder zu hohem Erwärmen tritt partielle Zers. unter B. eines farblosen kristallinischen Sublimats ein). Das chinoide Anhydrid ist eine dunkelrote, in dünneren Schichten durchsichtige, wl., amorphe Substanz; mit HCl liefert es quantitativ das *Parafuchsin*, $C_{19}H_{18}N_3Cl$, zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4022—26. 12/12. [9/11.] 1903. Worcester. Mass. Polytechn. Inst.) STELZNER.

Guido Goldschmiedt u. **Karl Spitzauer**, *Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von Dibenzylketon und Benzaldehyd.* Das durch Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd mittels KOH zu gewinnende *1,2,4,5-Tetraphenylpentanon-3-diol-1,5*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ (GOLDSCHMIEDT und KNÖPFER, Monatshefte f. Chemie **20**. 734; C. **99**. II. 866), von welchem seinerzeit ein Acetylderivat nicht erhalten werden konnte, liefert ein solches, wenn man 4 g Substanz in 30 g Essigsäureanhydrid suspendiert und unter Kühlung 2 ccm konz. H_2SO_4 einfliefsen läfst; das resultierende *1,2,4,5-Tetraphenylpentanon-3-diol-1,5-diacetat*, $C_{30}H_{24}O_3(C_2H_3O)_2$, kristallisiert aus CH_3OH in weifsen, in CH_3OH zll. Nadeln vom F. 180—181°. Benzoylchlorid reagiert auf das Ketodiol gleichfalls und ergibt bei Gegenwart von Pyridin *1,2,4,5-Tetraphenylpentanon-3-diol-1,5-dibenzoat*, $C_{30}H_{24}O_3(C_7H_5O)_2$, weifse Nadeln aus CH_3OH vom F. 136°. — In derselben Weise läfst sich *1,3,4-Triphenylbutanon-2-ol-4*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, acetylieren u. benzoylieren; es resultieren *1,3,4-Triphenylbutanon-2-ol-4-acetat*, $C_{22}H_{19}O_3(C_2H_3O)$, Nadeln aus CH_3OH vom F. 109—111°, und *1,3,4-Triphenylbutanon-2-ol-4-benzoat*, $C_{22}H_{19}O_3(C_7H_5O)$, Kristalle aus CH_3OH vom F. 147—149°.

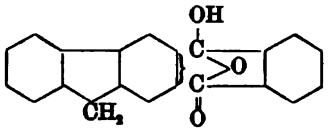
Leitet man in ein Gemisch von 1 Mol. *Dibenzylketon* mit 2 Mol. *Benzaldehyd* 2 Mol. trockenes HCl-Gas ein, so erhält man *1,3,4-Triphenylbuten-3-on-2*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$, Prismen aus CH_3OH, F. 162°, identisch mit der früher (l. c.) beschriebenen Verb. $C_{22}H_{18}O$, die bei Einw. von KOH auf Chlorbenzyldibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, entsteht. Chlorbenzyldibenzylketon selbst, welches bei der Kondensation äquimolekularer Mengen von Dibenzylketon u. Benzaldehyd mittels HCl gebildet wird (GOLDSCHMIEDT u. KNÖPFER, Monatshefte f. Chemie **19**. 421; C. **98**. II. 978), ist bei Anw. zweier Mol. Benzaldehyd nicht aufzufinden. — Die HCl-Abspaltung aus *Chlorbenzyldibenzylketon* und B. von 1,3,4-Triphenylbuten-3-on-2 erfolgt schon in der Kälte quantitativ, wenn man eine alkoh. Lsg. mit einer wss. Lsg. von 1 Mol. KOH versetzt. (Monatshefte f. Chemie **24**. 720—28. 12/11. [9/7.*] 1903. Prag. Chem. Lab. der k. k. dtsch. Univ.) HENLE.

G. Goldschmiedt u. **A. Lipschitz**, *Über die o-Fluorenoylbenzoesäure und deren isomere Methylester.* Während bereits von mehreren o-Aldehydosäuren isomere

Ester beschrieben worden sind, war bei den analogen o-Ketonsäuren eine ähnliche Isomerie bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Durch die nachstehend referierten Verss. wird nunmehr der erste zweifellose Fall dieser Art bekannt. — Zur Darst. der *o-Fluorenoylbenzoesäure* [*Fluorenylmethanon-3-(4-?)phenylmethylsäure-(2')*; I. oder II.] trägt man in eine sd. Lsg. von 30 g Fluoren und 20 g Phtalsäure-



I.



II.

anhydrid in $^1/_2$ l PAe. (Kp. 60—70°) langsam 40 g $AlCl_3$ ein, erwärmt 2 Stunden, destilliert $^3/_4$ des PAe. ab, dekantiert den das überschüssige Fluoren enthaltenden Rest, zers. den Rückstand mit Eiswasser + HCl und behandelt das entstandene Säuregemisch fraktioniert mit w. verd. Sodalsg., wobei zunächst die Phtalsäure in Lsg. geht. Die o-Fluorenoylbenzoesäure kristallisiert aus verd. A. oder Eg. in mkr. Nädelchen, die bei 220° sintern und bei 227—230° schm.; Lsg. in konz. H_2SO_4 intensiv rotviolett; bei der Dest. über Zinkstaub entsteht im wesentlichen *Fluoren;* beim Erhitzen mit Zinkstaub im H-Strom erhält man, neben in A. wl., intensiv gelben, bei ca. 240° schm. Nädelchen unbekannter Konstitution, *Benzylfluoren*, $C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Aus der Lsg. der o-Fluorenoylbenzoesäure in NH_4-Carbonat fällt das NH_4-Salz in Nädelchen aus; das weiße, gegen Licht nicht empfindliche Ag-Salz, $C_{21}H_{13}O_3Ag$, liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit CH_2J + CH_4O den *Methylester*, $C_{22}H_{16}O_3$, der auch durch 1-stdg. Erhitzen der S. mit CH_4O + einigen Tropfen konz. H_2SO_4 erhältlich ist. Mkr. derbe Prismen aus Methylalkohol; F. 126—128°. — Setzt man aber das nach H. MEYER mit Thionylchlorid dargestellte Chlorid der S. mit Methylalkohol um, so bildet sich, neben diesem Ester, der viel schwerer l. *ψ-Methylester*. Mkr. rechtwinklige Blättchen aus Methylalkohol; F. 200—202°; l. sich in konz. H_2SO_4 mit gleicher Nuance wie die S., während der isomere Ester eine gelbe, sich allmählich rötende Lsg. gibt. Von wss. 10%ig. KOH werden beide Ester nur langsam, der tiefer schm. Ester jedoch noch schwerer als der höher schm., angegriffen; alkoh. Kali verseift beide Ester leicht. — Analog wie bei den o-Aldehydosäuren (WEGSCHEIDER), schm. demnach auch hier der *ψ*-Ester höher u. wird leichter verseift als die normale Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4034—39. 12/12. [23/11.] 1903. Prag. Lab. d. Dtsch. Univ.) STELZNER.

K. Lagodzinski, *Über 1,2-Anthrahydrochinon und dessen Überführung in Alizarin.* Nach dem früheren, jedoch inzwischen vom Vf. bezüglich der Ausbeute verbesserten Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1438; **28**. 116. 1422. 1427. 1533) erhält man das *1,2-Anthrachinon* auf folgendem Wege: 2-Oxyanthracen ⟶ 1-Nitroso-2-oxyanthracen ⟶ 1-Amino-2-oxyanthracen $\xrightarrow{CrO_3}$ 1,2-Anthrachinon. Von sauren Reduktionsmitteln (Zinkstaub + Eg., SO_2, $SnCl_2$ + HCl) wird das Chinon glatt in *1,2-Anthrahydrochinon* übergeführt; grüngelbe Blättchen; F. 131° unter Zers.; sll. mit schwach grüner Fluoreszenz; erzeugt auf der Haut braune, sehr beständige Flecke; wird von CrO_3 und $FeCl_3$ zu 1,2-Anthrachinon reoxydiert; die alkal. Lsgg. färben sich bei Luftzutritt kirschrot, dann schmutzigblau, schließlich schwarz. — Mit Acetanhydrid entsteht *1,2-Diacetoxyanthracen* vom F. 145°, das von CrO_3 in Eg. zu *Diacetylalizarin* oxydiert wird. Diese schon von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1232) beschriebene Substanz (blaßgelbe Nadeln; F. 184°) läßt sich mittels Alkalien sehr leicht zu *Alizarin* verseifen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4020—22. 12/12. [16/11.] 1903. Warschau. Polytechn. Inst., Lab. des Prof. HARDIN.) STELZNER.

O. A. Oesterle, *Rhein aus Aloe-Emodin.* Wie Vf. bereits kurz mitgeteilt hat

(Schweiz. Wchschr. Pharm. **40**. 600; C. **1903**. I. 297), entsteht bei der Oxydation des Aloe-Emodins durch CrO_3 in essigsaurer Lsg. Rheïn in einer Ausbeute von 9—10%. Weder eine Erhöhung der CrO_3-Menge, noch eine Verlängerung der Oxydationsdauer ergab eine wesentliche Steigerung des Rheïnausbeute. Auffallend dagegen war es, dafs, wenn der durch Chlf. extrahierte Anteil, der aus einem Körper vom F. des Emodins bestand, der Oxydation mit CrO_3 unterworfen wurde, die Ausbeute an Rheïn ganz erheblich gröfser wurde, F. des aus Pyridin umkristallisierten, sowie des aus dem Acetat regenerierten Rheïns 314°; sublimierbare, gelbe Nadeln aus Pyridin, swl. in A., Holzgeist, Aceton, Eg., Chlf., Ä., PAe., Bzl., und Toluol, spurenweise l. in sd. W., leichter in pyridinhaltigem W. In konz. H_2SO_4 löst sich Rheïn mit roter Farbe, diese Lsg. wird wie diejenige des Emodins durch ein Körnchen $NaNO_3$ allmählich gelb gefärbt. Erwärmt man die rote Lsg. mit wenig Kaliumpersulfat, so färbt sie sich violett. Erhöht man den Zusatz von Kaliumpersulfat und erhitzt stärker, so erfolgt Entfärbung. In verd. NH_3 ist Rheïn leichter l. als Emodin, die rote Lsg. besitzt einen Stich ins Violette u. geht wie diejenige des Emodins am Licht allmählich durch violett in blau über. Aus der roten ammoniakalischen Lsg. scheiden $BaCl_2$ und $CaCl_2$ rot gefärbte Flocken aus, u. die überstehende Fl. wird farblos. Eine ammoniakalische Emodinlsg. wird durch $BaCl_2$ und $CaCl_2$ ebenfalls rot gefällt, die Fl. bleibt aber rot gefärbt. $AgNO_3$ erzeugt in einer alkoh. Rheïnlsg. sofort einen gelben Nd.; eine Lsg. von Emodin in A. wird durch $AgNO_3$ kaum verändert. In verd. Kali- u. Natronlauge ist Rheïn mit roter Farbe l., mit 50%ig. Kalilauge bildet es violette Klumpen, die sich auf Wasserzusatz rot lösen. SS. scheiden aus diesen alkal. Lsgg. das Rheïn als gelbe gallertige M. aus. Auch in Lsgg. von Natrium- oder Kaliumcarbonat ist Rheïn mit roter Farbe l.; setzt man zu einer K_2CO_3 enthaltenden Rheïnlsg. noch K_2CO_3 in Substanz zu u. erwärmt, bis sich alles gel. hat, so erfolgt bald nach dem Erkalten eine gallertige, rote Ausscheidung. Setzt man aber an Stelle der Pottasche der Lsg. 50%ig. Kalilauge zu, so scheiden sich, wie bereits O Hesse beobachtet hat, in der roten Fl. violette Flocken aus. — *Acetylrheïn* kristallisiert aus Eg. in kleinen, gelben Nadeln vom F. 247—248°, swl. in A., Bzl., Essigäther u. Aceton, l. in konz. H_2SO_4 u. Alkalien mit roter Farbe. Dieser F. kommt auch dem reinen Acetylderivat des natürlichen Rheïns zu. Die vom Vf. erhaltenen Analysenwerte stimmen eher mit den O. Hesseschen Formeln, $C_{15}H_{10}O_6$, bezw. $C_{15}H_8O_6(C_2H_3O)_2$ als mit den Formeln von Tschirch und Heuberger, $C_{15}H_8O_6$, bezw. $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_2$, überein. (Arch. der Pharm. **241**. 604—7. 21/11. 1903. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

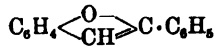
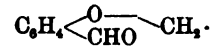
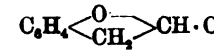
Düsterbehn.

L. Rosenthaler, *Über Saponine der Samen von Entada scandens.* Zur Darst. der Saponine wurden die gepulverten Samen der genannten Mimosacee zunächst mit Ä. entfettet und dann mit 90%ig. A. mehrmals ausgekocht. Beim Erkalten des alkoh. Auszuges fiel ein Teil des Saponins aus, ein weiterer Teil wurde durch Fällen der Lsg. mit Ä. gewonnen. Die konz. wss. Lsg. des Rohsaponins lieferte auf Zusatz von Barytwasser einen geringen Nd., der in wss. Suspension mit CO_2 zers. wurde. Das so gewonnene *Entadasaponin A* wurde aufser durch Barytwasser auch durch Bleiacetat u. Bleiessig gefällt; mit konz. H_2SO_4 färbte es sich braun. Die Zus. konnte wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden. Das Filtrat vom Saponin A wurde durch CO_2 vom überschüssigen Ba befreit, eingedampft u. der Rückstand, das *Entadasaponin B*, weiter gereinigt. Weifsliches, hygroskopisches Pulver von der Zus. $C_{15}H_{22}O_{10}$, färbt sich bei 110° hellbraun, ll. in W., swl. in A., etwas leichter in Holzgeist, unl. in Ä. u. PAe., wird in konz. wss. Lsg. durch Bleiessig gefällt, durch Bleiacetat aber nicht, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkel rotvioletter Farbe, die allmählich in braun übergeht. Spaltet sich beim Erhitzen mit 10%ig. HCl in Galaktose (Osazon, F. 194°), Sapogenin, $C_{30}H_{50}O_6$, und einen in A. und Ä.

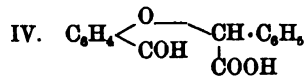
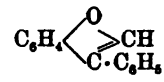
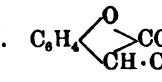
unl., in NH_3 swl., dunkelbraunen, amorphen Körper. *Triacetylsaponin*, $C_{21}H_{28}O_{13}$, weifses, in W. unl., in A. u. Ä. ll. Pulver. (Arch. der Pharm. **241**. 614—16. 21/11. 1903. Strafsburg i/E. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Herzig u. **J. Pollak**, *Brasilin aus Brasileïn* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3713; C. **1904**. I. 38.) Die *reduzierende Acetylierung des Brasileïns* hat bisher nur zu Verbb. geführt, welche sich von den Körpern $C_{16}H_8(OH)_4$ und $C_{16}H_9O(OH)_3$ ableiten liefsen. Bei einem in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Vers. konnte nunmehr auch *Acetylbrasilin* nachgewiesen werden. Die Ausbeute war allerdings gering (5,5 g aus 45 g Brasileïn), da die Abscheidung aus einer stark verschmierten Lsg. zu erfolgen hatte. Trotzdem ist das Ergebnis von Wichtigkeit, da es die chinoide Brasileïnformel wesentlich stützt, ohne jedoch die von den Vffn. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 398; C. **1903**. I. 587) in Betracht gezogene indigoähnliche Formel unmöglich zu machen. Die Entscheidung mufs die Best. des Mol.-Gew. erbringen, welche für das Brasileïn bisher noch fehlt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3951—53. 12/12. [10/11.] 1903. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

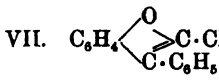
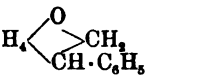
R. Stoermer, *Über phenylierte Cumarone*. Verss., das 1-Phenylcumaron (I.) durch Wasserabspaltung aus dem Salicylaldehydbenzyläther (II.) zu erhalten, schlugen fehl; nur bei Anwendung von Na trat Ringschlufs ein, doch erwies sich das Prod. als Dihydro-1-phenylcumaron (1-Phenylcumaran) (III.). — Da es nicht gelang, das Phenylacetaldehydacetal, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, auch nur einigermafsen glatt zu bromieren, mufsten die Bemühungen aufgegeben werden, das Bromderivat mit Phenolnatrium in die Verb. $C_6H_5O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ umzuwandeln und aus letzterer dann 2 Mol. A. abzuspalten. Dagegen entstand aus Na-Salicylaldehyd und Chlorphenylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOH$, leicht die o-Aldehydophenoxyessigsäure (IV.), die unter Abspaltung von CO_2 u. H_2O alsbald in das gesuchte 1-Phenylcumaron (I.) überging. — Während das 2-Methylcumaron aus Phenoxyaceton un-

I.  II.  III. 

schwer zu erhalten ist, war es unmöglich, das analoge Phenoxyacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, zum 2-Phenylcumaron (V.) zu kondensieren. — Das o-Oxydiphenylessigsäurelakton (VI.) liefert mit $POCl_3$ glatt 1-Chlor-2-phenylcumaron (VII.);

IV.  V.  VI. 

aus letzterem Derivat war das Chlor jedoch weder mit Na-Amalgam, noch mit Zinkstaub + Eg. oder Zink + alkoh. HCl zu entfernen; durch Na + A. wurde das Halogen zwar herausgel., gleichzeitig trat aber Hydrierung des Furankernes und Bildung von Dihydro-2-phenylcumaron (2-Phenylcumaran) (VIII.) ein. — Nach

VII.  VIII. 

ALEXANDER wird das Cumaron von Na + A. leicht hydriert u. nur zum kleinsten Teil zu o-Äthylphenol aufgespalten; abweichend hiervon liefert das 1-Phenylcumaron bei gleicher Behandlung fast nur o-Oxydibenzyl, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Da Cumaron nach BAEYER u. SEUFFERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 52; C. **1901**. I. 459) von HJ leicht zu o-Äthylphenol aufgesprengt wird, war aus dem 2-Phenyldihydrocumaron bei der gleichen Rk. o-Oxydiphenyläthan zu erwarten; das Prod., welches nebenher noch kleine Mengen Phenylnaphtalin (vgl. das zweitfolgende Ref.)

und gewöhnliches Phenol enthielt, besafs zwar die Zus. $C_{14}H_{14}O$, war aber mit der synthetischen Verb. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ nicht identisch; seine Konstitution ist noch nicht aufgeklärt.

Mit **M. Reuter**: *Über die Darstellung und Reduktion phenylierter Cumarone.* Durch 9stünd. Erhitzen von 3,6 g Salicylaldehyd mit 6 g Phenylchloressigsäure und 2,9 g festem NaOH in 8 g W. + 14 g A. auf ca. 195° u. Übertreiben mit Wasserdampf erhält man bis zu 14% des Aldehyds an *1-Phenylcumaron* (I.). Silberglänzende, schwach nach Hyazinthen riechende Blättchen aus verd. A.; F. 120—121°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 citronengelb (bei längerem Stehen grasgrün); beim Erwärmen wird die Lsg. farblos (bezw. mattrot) und fluoresziert blau. — Analog entsteht aus dem p-Bromsalicylaldehyd das *1-Phenyl-4-bromcumaron*, $C_{14}H_9OBr$, vom F. 148°, allerdings mit noch geringerer Ausbeute. — Die Reduktion von I. mit Na + A. ergibt, neben etwas Phenylcumaran, 73% der Theorie an *o-Oxydibenzyl*, $C_{14}H_{14}O$; Blättchen aus A.; F. 83,5°; riecht diphenylmethanartig. — Fein granuliertes Na reagiert in Xylol mit Salicylaldehydäthyläther bei gelindem Anwärmen äufserst heftig (oft unter Feuererscheinung und partieller Verkohlung); das mit Hydroxylamin von unangegriffenem Aldehyd befreite Produkt gab an Wasserdampf *1-Phenyldihydrocumaron* (*-cumaran*) (III.) ab; schwach aromatisch riechende Kristalle; F. 32—33°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 nur schwach gelb. — *1-Chlor-2-phenylcumaron* (VII.) wird aus 15 g o-Oxydiphenylessigsäurelakton (VI.) u. 11 g $POCl_3$ durch 9stünd. Erhitzen auf 195° als dunkelgrünes, dickes Öl zu etwa 70% der Theorie gewonnen; das reine Prod. (Kp_{12}. 179°; Kp_{18}. 191°) zeigt schwachen, aber charakteristischen Geruch und färbt sich mit konz. H_2SO_4 orangegelb. — Von Na + A. wird es nahezu quantitativ zu *2-Phenyldihydrocumaron* (*-cumaran*) (VIII.) reduziert; Nadelbüschel aus A.; F. 38,5°; Kp_{14}. 167°; riecht diphenylmethanähnlich; $FeCl_3$ färbt die schwach gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 braungrün. — Als 2-Phenylcumaran mit der 10fachen Menge HJ der D. 1,7 6 Stdn. gekocht wurde, bildeten sich kleine Mengen *Phenylnaphtalin* (vgl. das zweitfolgende Ref.), ferner *Phenol* u. eine *Verb.* $C_{14}H_{14}O$; Kristalle aus A.; F. 63°. — *Phenylurethan*, $C_{21}H_{19}O_2N$. Kristalle aus Bzl. u. A.; F. 139°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3979—86. 12/12. [12/11.] 1903. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

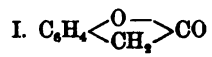
R. Stoermer, *Über Phosphortribromid als Reduktionsmittel.* Das o-Oxyphenylessigsäurelakton (I.) läfst sich nach STOERMER u. GRÄLERT (LIEBIGs Ann. **313**. 85; C. **1900**. II. 1077) mit $POCl_3$ in 1-Chlorcumaron, sowie nach STOERMER u. KAHLERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1635; C. **1902**. I. 1359) mit $POBr_3$ in 1-Bromcumaron überführen. Noch glatter (vgl. das voranstehende Ref.) reagiert das *o-Oxydiphenylessigsäurelakton* mit $POCl_3$ unter B. von 1-Chlor-2-phenylcumaron; als aber letzterer Vers. mit $POBr_3$ wiederholt wurde, entstand ein nur schwach bromhaltiges Öl, das im wesentlichen *2-Phenylcumaron* enthielt. — Das Auftreten dieses Reduktionsprod ist auf eine Beimengung von *Phosphortribromid* zu dem $POBr_3$ zurückzuführen; denn als 10 g Lakton mit 30 g PBr_3 auf 200° erhitzt wurden, ergaben sich, neben 6 g unverändertem Lakton, ca. 1,5 g Phenylcumaron. — Das PBr_3 verhält sich demnach ähnlich wie P_2S_5, welches nach ANDREOCCI Pyrazolone zu Pyrazolen reduziert. — Gewisse Verbb., welche die Gruppe $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ enthalten, werden von PBr_3 in Derivate des Komplexes $\cdot CH : CH \cdot$ umgewandelt; so entstand z. B. aus *Desoxybenzoin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, mit PBr_3 bei 200° — allerdings in nur kleiner Menge — *Stilben*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. — *1-Phenyl-3-methylpyrazolon*, das mit PBr_3 im offenen Gefäfs bei 200° fast nur 1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazolon (MICHAELIS, BEHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2603; C. **1900**. II. 973) liefert, gab bei Wiederholung der Rk. im Rohr bei 210—220° bis zu 45% der Theorie *1-Phenyl-3-methylpyrazol*, und als *1,3-Diphenylpyrazolon* mit PBr_3 20 Stdn. auf 180—200° erhitzt

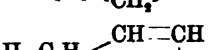
wurde, stieg die Ausbeute an *1,3-Diphenylpyrazol* sogar auf 85% der theoretischen. — Auch Verbb. mit der Gruppe ·NH·CO· sind in gleicher Weise reduzierbar. Aus *Carbostyril* (II.) und PBr_3 entstand bei 170—180° ein Gemisch von *α-Bromchinolin* und *Chinolin;* beim Erhitzen auf 200° und höher wurde dagegen nur Chinolin beobachtet. — *Succinamil* mit der Gruppierung ·CO·CH_2·N·, das analog *N*-Phenylpyrrol ergeben sollte, verharzte mit PBr_3 dagegen schon bei niederer Temperatur.

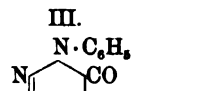
Ob die geschilderten Rkk. in allen Fällen so zu deuten sind, daſs sich primär Bromderivate bilden, in denen dann später das Halogen unter dem Einfluſs von HBr + P durch Wasserstoff ersetzt wird (vgl. das Verhalten des Carbostyrils), ist noch fraglich; wahrscheinlicher ist es, daſs das PBr_3 zunächst sauerstoffentziehend wirkt, worauf dann eine Wanderung von H oder auch von Atomgruppen an das zunächst entstandene ungesättigte C-Atom erfolgt:

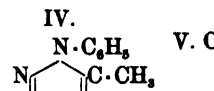
$$\cdot CO\cdot CH_2 \longrightarrow \cdot C(=)\cdot CH_2 \longrightarrow \cdot CH:CH\cdot$$

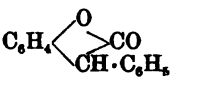
Mit letzterer Auffassung stimmt die Beobachtung überein, daſs man durch 10—12-stünd. Erhitzen von *1-Phenyl-3,4,4-trimethylpyrazolon* (III.) mit PBr_3 auf 180° unter Verschiebung einer Methylgruppe *1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol* (IV.; Kp. 285—290°; F. des Pt-Salzes 192,5°, des Au-Salzes 143°) erhält. — Auch eine Wanderung der Phenylgruppe ist auf gleichem Wege zu erreichen: Das *o-Oxydi-*

I. 

II. 

III. 

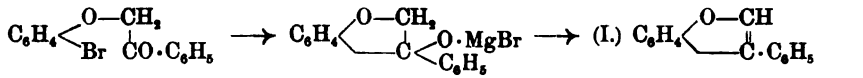
IV. 

V. 

VI.

phenylessigsäurelakton (V.) liefert mit PBr_3 bei 200—220° neben *2-Phenyl-* auch *1-Phenylcumaron* (VI.; vgl. das voranstehende und das folgende Ref.). — Eine sekundäre, der B. von *α*-Phenylindol aus dem *β*-Derivat entsprechende Umlagerung liegt im letzteren Fall nicht vor, denn reines 2-Phenylcumaron wurde von PBr_3 bei 200° nicht verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3986—92. 12/12. [12/11.] 1903. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

R. Stoermer und **O. Kippe**, *Über Synthesen, Umlagerungen und Aufspaltungen der phenylierten Cumarone und Cumarane.*. Wie im zweitvoranstehenden Ref. erwähnt wurde, läſst sich das 2-Phenylcumaron (I.) weder durch Wasserabspaltung aus dem *ω*-Phenoxyacetophenon, noch durch Reduktion seines 1-Chlorderivates gewinnen. — Da ZELINSKY u. MOSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2684; C. **1902**. II. 590) gezeigt haben, daſs bei der GRIGNARDschen Rk. intramolekulare Ringschlüsse möglich sind, versuchten die Verff., das 2-Phenylcumaron durch Einw. von Mg auf *ω*-o-Bromphenoxyacetophenon:



zu bereiten; doch erwies sich dies als nicht durchführbar. Schlieſslich führte folgender Umweg zum Ziel: 2-Phenylcumaron (II.) wird von alkoh. Kali glatt zu o-Oxydiphenyläthylen, HO·C_6H_4·C(C_6H_5):CH_2, aufgespalten, dessen Acetylverb. leicht Br_2 aufnimmt; von alkoh. Na-Äthylatlösung wird das Dibromid CH_3CO·O·C_6H_4·CBr(C_6H_5)·CH_2Br in 2-Phenyl-2-äthoxycumaran (III.) umgewandelt, welches beim Erhitzen für sich oder Kochen mit verd. H_2SO_4 2-Phenylcumaron liefert. — Die erwähnte Aufspaltung des Phenylcumarans gehört zu den LAPWORTH-ERLENMEYERschen Umlagerungen, bei welchen aus einer cyklischen Verb. ein ungesättigtes Isomeres hervorgeht. Der in obigem Falle als Zwischenprod. zu erwartende o-Oxy-

diphenyläthylalkohol ließ sich jedoch nicht auffinden; analog wurde aus dem Cumaran selbst kein Oxyphenyläthylalkohol, sondern das leicht polymerisierbare o-Oxystyrol gewonnen. In geringer Menge bilden sich hierbei aber auch o-Oxydiphenyl-, bezw. o-Oxyphenylessigsäure, die darauf hinweisen, daß doch kleine Quantitäten der gesuchten AA. entstanden waren, die dann vom Alkali oxydiert wurden. — Bei diesen Verss. wurde die Beobachtung gemacht, daß zahlreiche *Phenole* (*Thymol*, *Phenyl-o-oxytolyläthylen*, $C_6H_5 \cdot C[C_6H_3(CH_2)(OH)] : CH_2$, *o-* und *p-Oxydiphenyläthan*, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_3$, *o-* und *p-Oxydibenzyl*, *Oxyhydrinden*, weniger gut *Eugenol* u. *Isoeugenol*) sich ihren alkal. Lsgg. durch Ä., PAe., Lg., Bzl., CS_2, Chlf. oder Wasserdampf entziehen lassen, und daß auch die Na-Salze gewisser Phenole aus stark alkal. Fll. auszuäthern sind; dies hängt wahrscheinlich mit der Abschwächung des sauren Charakters der Phenole durch bestimmte Substituenten zusammen. Selbst aus 30—40%ig. NaOH konnten die Na-Salze des o-Oxydiphenyläthylens, o-Oxydiphenyläthans u. *Carvakrols* ausgeäthert werden, während das *Thymol* hierbei vorwiegend als freies Phenol ausgeschüttelt wurde. Die Na-Verb. des *β-Naphtols* ist trocken gleichfalls ätherlöslich, läßt sich aber aus wss. Lsg. nicht ausäthern. — Zur Darst. größerer Mengen o-Oxydiphenyläthylen stellt man am besten aus Mg-o-Jodanisol und Acetophenon das Methylphenyl-o-anisylcarbinol dar und erhitzt dann mit alkoh. Kali. — Die *wasserabspaltende Wirkung des alkoh. Kalis*, wie überhaupt der *Alkalien*, die bei tertiären AA. bisher nur selten festgestellt worden ist, hat sich auch in anderen Fällen gut bewährt, läßt sich aber im vorliegenden Beispiel noch vorteilhafter durch Kochen mit verd. H_2SO_4 ersetzen; andererseits haben STOERMER und KAHLERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1512; C. **1901**. II. 280) schon nachgewiesen, daß mit alkoh. Kali auch die Verseifung von Phenoläthern häufig glatt durchführbar ist. — Wie schon S. 170 erwähnt wurde, bildet sich bei der Einw. von HJ auf 2-Phenylcumaran, neben einem Phenol von der Zus. des o-Oxydiphenyläthans, β-Phenylnaphtalin; wahrscheinlich erfolgt hierbei zunächst eine Ringspaltung in Phenol und *Styroldijodid*, und letzteres kondensiert sich dann unter Freiwerden von HJ zu dem genannten KW-stoff:

$$\text{(II.)}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O-CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. + 2\,HJ = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CHJ\cdot C_6H_5 \end{matrix}\,.$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CHJ-CH_2J \\ H \quad CH_2J \end{matrix}\right. + CHJ\cdot C_6H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ \quad\;\; | \\ CH{-}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. + 4\,HJ.$$

β-Phenylnaphtalin wurde ferner aus dem mit II. isomeren ω-Phenoxystyrol, $C_6H_5O \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, durch Behandlung mit HJ erhalten, und zwar war die Ausbeute hier wesentlich besser, da in diesem Falle die Sprengung einer C-C-Bindung nicht erforderlich ist. — Das mit den genannten beiden Verbb. ebenfalls isomere o-Oxydiphenyläthylen wird von HJ in anderer Weise gespalten; auch hier erfolgt die Aufsprengung einer Kohlenstoffbindung, doch sind die Prodd. Phenol u. Styrol:

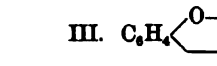
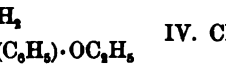
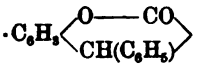
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ C(C_6H_5) \end{matrix}\right. \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ + H_2 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}\right. + CH(C_6H_5) \diagup CH_2,$$

die sich dann unter dem Einfluß der konz. S. zu p-Oxydiphenyläthan kondensieren, nachdem das Styrol zuvor 1 Mol. HJ addiert hat:

$$HO \cdot C_6H_5 + CHJ(CH_3) \cdot C_6H_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5 + HJ.$$

Das gleiche Diphenyläthanderivat, das KÖNIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3144; **24**. 3889) bereits aus Phenol und Styrol mittels konz. H_2SO_4 dargestellt hat, ist von den Vff., neben kleinen Mengen des o-Isomeren, aus denselben Komponenten auch mittels konz. HJ erhalten worden.

Als 15 g *2-Phenylcumaran* mit 30 g Ätzkali u. 60 g A. 18 Stdn. auf 200° erhitzt worden waren, entwichen beim Öffnen des Rohres Äthan u. Wasserstoff; der sodal. Teil des Rk.-Prod. bestand aus *o-Oxydiphenylessigsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$, und Essigsäure; daneben hatte sich zu 80—95% der Theorie *o-Oxydiphenyläthylen*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : CH_2$, gebildet. Stark lichtbrechendes Öl, das in einer Mischung von Ä. und festem CO_2 glasig wird, aber nicht erstarrt; Kp_{18}. 167°; Kp_{22}. 180°; D^{18}. 1,1129; $n_D^{18} = 1{,}6193$; Mol.-Refrakt. 61,81; kl. in k. W.; schwer flüchtig mit Wasserdampf; färbt sich nicht mit $FeCl_3$; ll. in verd. NaOH, und aus dieser Lsg. durch organische Solvenzien leicht auszuschütteln; das in Ä. ll. Na-Salz ist ölig. — *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : CH_2$, verfilzte Nadeln aus Lg. oder PAe.; F. 105°; die Verb. ist anscheinend dimorph, da man aus verd. A. wasser- und alkoholfreie, kurze Nadeln vom F. 86° gewinnt, die beim Umlösen aus Lg. ihren F. wieder auf 105° erhöhen. — *Asymm. Phenyl-o-anisyläthylen*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : CH_2$, wird durch Methylieren des Phenols in alkoh.-alkal. Lsg. erhalten; ll. Nadeln aus A.; F. 35°; Kp_{14}. 166°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 ebenfalls rot. — *Phenyl-p-kresylessigsäurelakton* (IV.) wird am besten durch 30—40 Min. langes

III.  IV.  V. 

Erhitzen von 25 g Mandelsäurenitril und 40 g p-Kresol mit 150 g 73%ig. H_2SO_4 hergestellt. Ausbeute 60—65%. Kristalle aus A.; F. 106°; Kp_{16}. 213°. — Geht durch 9stdg. Erhitzen mit $POCl_3$ auf 130° zu 76% in *1-Chlor-2-phenyl-4-methylcumaron*, $C_{15}H_{11}OCl$, über; ll. Nadeln; F. 66,5°; Kp_{16}. 194°; färbt sich mit w. konz. H_2SO_4 intensiv rot. — Wird von Na + A. quantitativ zu *2-Phenyl-4-methylcumaran*, $C_{15}H_{14}O$, reduziert; prismatische Nadeln aus A.; F. 57°; Kp_{16}. 184°; ll.; die wss. Suspension zeigt, mit $FeCl_3$ versetzt und mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, an der Berührungsstelle eine violette Zone. — Lieferte bei der Umlagerung *asymm. Phenyl-p-kresyläthylen*, $(CH_3)^1 \cdot C_6H_3(OH)^4 \cdot C^2(C_3H_5) : CH_2$, zu 85% der Theorie; Öl; Kp_{10}. 172—174°; Kp_{20}. 187°; D^{20}. 1,0852; $n_D^{20} = 1{,}6075$; Mol.-Refrakt. 66,87; aus alkal. Lsg. leicht auszuäthern; färbt sich mit konz. H_2SO_4 rotviolett. — *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : CH_2$, Nadeln aus Lg. oder verd. A.; F. 101°. — Synthetisch läßt sich das bereits weiter oben beschriebene o-Oxydiphenyläthylen wie folgt gewinnen: Man stellt, unter Zusatz von etwas Jod, aus 5 g Mg und 48 g o-Jodanisol in 250 ccm Ä. die Mg-Verb. her u. bringt diese mit 24 g Acetophenon in Rk. Die Ausbeute an *Methylphenyl-o-anisylcarbinol*, $(CH_3)(C_6H_5)(CH_3O \cdot C_6H_4)C \cdot OH$, beträgt dann 76—80% der Theorie. Nadeln aus verd. A.; F. 75,5°; Kp_{10}. 177°; Kp_{760}. 285—287°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot; spaltet beim Kochen mit verd. H_2SO_4, sowie bei der Einw. von Phenylisocyanat und A. 1 Mol. H_2O ab unter B. des schon erwähnten Phenyl-o-anisyläthylens, ist aber gegen Alkalien recht beständig, so daß eine nahezu theoretische Ausbeute an o-Oxydiphenyläthylen erst durch 48stdg. Erhitzen von 70 g des Methyläthers mit 140 g Kali u. 420 g A. auf 210—220° zu erzielen war. — *o-Acetoxydiphenyläthylen*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : CH_2$, wurde durch 2—3stdg. Kochen von 20 g des Phenols mit 50 g Na-Acetat + 100 g Acetanhydrid als Öl vom Kp_8. 172—173° gewonnen. — Das in CS_2 dargestellte *Dibromid*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CH_2Br$, war sehr zers. und spaltete leicht HBr ab; Prismen aus niedrig sd. PAe.; F. 83°. — Zur Umwandlung in *2-Äthoxy-2-phenylcumaran* (III.) werden 2 g desselben in 10 ccm w. absol. A. gel., dann gibt man die Lsg. von 0,7 g Na in 10 ccm A. hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt sofort mit W. Ausbeute 0,9 g. Glänzende Blättchen aus A.; F. 88—89°; gegen Alkalien sehr beständig; gibt mit konz. H_2SO_4 eine leuchtend orangegelbe Färbung. Zers. sich beim Erwärmen, sowie beim Kochen mit verd. H_2SO_4 unter Abspaltung von A. u. B. von *2-Phenylcumaron*, $C_{14}H_{10}O$. Letzteres entsteht auch

(allerdings noch etwas bromhaltig), wenn man das Acetoxydiphenyläthylenbromid mit alkoh. Kali behandelt oder trocken destilliert. Stark lichtbrechendes Öl von schwachem, süfslichem Geruch; Kp_{15}. 177—178°; Kp_{760}. 316—317° (korr.); D^{19}. 1,1449; $n_D^{20} = 1{,}6313$; Mol.-Refrakt. 60,39. Bei starkem Abkühlen erstarrt das Öl zu einer strahlig kristallin., bei 12—13° schm. M.; unter Umständen geht es in eine labile, rhombische Modifikation vom F. 42° über; beim Erhitzen, Destillieren oder Umkristallisieren wandelt sich diese jedoch wieder in die ölige Form um. Diese an den Dimorphismus des Benzophenons oder Oxyphenylessigsäurelaktons erinnernde Erscheinung tritt hier, sobald man ein Kriställchen der festen Verb. zur Verfügung hat, so leicht ein, dafs man das unschwer zugängliche Material zur Demonstration allotroper Modifikationen organischer Stoffe verwerten kann. Beide Formen lassen sich lange Zeit unverändert aufbewahren; mit konz. H_2SO_4 geben sie eine schön orangerote Färbung, die beim Erhitzen verschwindet und einer blauen Fluoreszenz Platz macht. Die Reduktion mit Na + A. führt quantitativ zu dem bei 38—39° schm. 2-Phenylcumaron. — Nachdem im *Phosphortribromid* u. *-pentasulfid* zwei für viele Fälle geeignete Reduktionsmittel (vgl. das voranstehende Ref.) aufgefunden waren, wurde auch deren Einw. auf das *o-Oxydiphenylessigsäurelakton* studiert. Als 10 g dieses Laktons mit 25 g PBr_3 8—10 Stdn. auf 200° erhitzt wurden, entstanden 16,2% (bezw. bei Verarbeitung der alkal. Lsg. auf das Lakton 40%) der theoretischen Menge zu *2-Phenylcumaron*; erhitzte man dagegen 5 g Lakton mit 10 g PBr_3 im Rohr 12 Stdn. auf 200—220°, so ergab sich das isomere *1-Phenylcumaron* vom F. 120° (vgl. STOERMER, REUTER, S. 171). — Mit PCl_5 wurde dagegen nur 1-Chlor-2-phenylcumaron erhalten. — Bei ¼stdg. Erhitzen von 2 g o-Oxydiphenylessigsäurelakton mit 4 g P_2S_5 auf 210° bildete sich unter H_2S-Entw. zu 40—50% der Theorie 2-Phenylcumaron; ob unter anderen Verhältnissen auch das isomere 1-Phenylderivat entsteht, bleibt noch zu ermitteln. — Das *o-Oxydiphenylbromessigsäurelakton* (V.) von BISTRZYCKI und FLATAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 127; C. **97**. I. 376) lieferte mit P_2S_5 dagegen ein stark bromhaltiges Öl (Kp_{20}. 189—191°), in welchem das *1-Brom-2-phenylcumaron* vorzuliegen scheint, da es mit Na + A. quantitativ zu 2-Phenylcumaran reduzierbar ist.

Kocht man 5 g 2-Phenylcumaran 5 Stunden mit der 10fachen Menge HJ der D. 1,7, verd. mit W., äthert aus, mischt mit Bisulfit und dann mit Soda und behandelt das aus der schwach blau fluorezierenden Ä.-Lsg. hinterbleibende zähe Öl in stark alkal. Lsg. mit Wasserdampf, so verflüchtigt sich in geringer Menge eine Verb., welche nach REUTER bei 93° schm. und die Formel $C_{14}H_{14}$ besitzt, in völlig reinem Zustande aber erst bei 101—102° flüssig wird u. β-Phenylnaphtalin, $C_{16}H_{12}$, ist (vergl. weiter unten). — Wird der alkal. Rückstand nunmehr stark angesäuert und von neuem mit Dampf destilliert, so gehen *Phenol* und sehr geringe Quantitäten einer bei 63° schmelzenden Verb., $C_{14}H_{14}O$, über. Letztere ist nicht, wie REUTER annimmt, o-Oxydiphenyläthan; da die folgenden Verss. aber auch zeigen, dafs kein p-Oxydibenzyl vorliegt, so ist die Natur dieser Substanz zur Zeit noch unaufgeklärt. Das wirkliche *asymm. o-Oxydiphenyläthan*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$, wurde durch Entalkylieren seines Methyläthers, des *asymm. Phenyl-o-anisyläthans*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$, gewonnen. Letzterer liefs sich aus 10 g asymm. Phenyl-o-anisyläthylen u. 22 g Na in 150 ccm A. zu 85% der Theorie darstellen. Kristalle vom F. 26°, bezw. kampferähnlich riechendes Liquidum vom Kp_{11}. 160—161°. — Behufs Verseifung wurden 5 g dieses Äthers mit 10 g KOH und 30 g A. 18 Stdn. auf 200° erhitzt und das o-Oxydiphenyläthan aus alkal. Lsg. ausgeäthert. Stark lichtbrechendes Öl; Kp_{12}. 177—178°; D^{20}. 1,0778: $n_D^{20} = 1{,}5868$; Mol.-Refrakt. 61,72; kl. in k. W.; das ölige Na-Salz ist ebenfalls in Ä. l. — *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$. Nadeln aus verd. A. oder Lg.; F. 99°. — Das *p-Oxydibenzyl*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wurde durch 8stdg. Erhitzen von 10 g seines

Methyläthers (FREUND, REMSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2865) mit 20 g KOH u. 40 g A. auf 200° bereitet; Blättchen aus verd. A.; F. 100—101°; ll. in A., Bzl.; wl. in k. Lg., PAe.; aus alkal. Lsg. leicht auszuäthern. — *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Blättchen aus A. oder Lg.; F. 150°. — Das *ω-Phenoxystyrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot OC_6H_5$, stellten die Vff. durch vorsichtige Dest. der α-Phenoxyzimmtsäure dar; Ausbeute 63—64%. Aromatisch riechendes Öl; Kp_{14}. 174—175°; D^{18}. 1,0823; $n_D^{17,5} = 1,5935$; färbt sich an der Luft rasch dunkel und wird auch von konz. H_2SO_4 leicht verharzt; liefert mit Äthylnitrit u. Acetylchlorid ein bei 97° schm. *Nitrosochlorid*. — Als das Phenoxystyrol genau wie das 2-Phenylcumaran mit HJ behandelt wurde, entstand ebenfalls (jedoch mit etwas besserer Ausbeute) das *β-Phenylnaphtalin* von ZINCKE u. BREUER (LIEBIGs Ann. **226**. 28); schuppenartige Blättchen; F. 101—102°; wird von CrO_3 in Eg. zu *β-Phenylnaphtochinon* (gelbe Nadeln; F. 108—109°) oxydiert. — Die Erwartung der Vff., daſs o-Oxydiphenyläthylen mittels HJ in ähnlicher Weise reduzierbar sein würde, wie das Styrol, ging nicht in Erfüllung: durch 5—6-stdg. Kochen von 5 g des Phenols mit 50 g HJ der D. 1,7 erhielten sie 1,4 g *Phenol* und 0,7—0,9 g *p-Oxydiphenyläthan*, $C_{14}H_{14}O$; Nadeln aus Lg.; F. 57—58°. — Letzteres lieſs sich auch, neben kleineren Mengen der o-Verb., durch Behandeln von Phenol u. Styrol mit HJ gewinnen. — Zur Trennung der Isomeren wurden 15 g der Fraktion Kp_{12}. 170—190° in verd. NaOH gel. und dann mit 15—20%ig. NaOH im Überschuſs versetzt; hierbei fiel das schwerer l. Na-Salz der p-Verb. aus. — *Phenylurethan des p-Oxydiphenyläthans*, $C_{21}H_{19}O_2N$. Nadeln aus Lg.; F. 111°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3992—4013. 12/12. [Oktober]. 1903. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

M. C. Schuyten, *Über Thiosalipyrin und Thioresopyrin*. Verss., durch Vermischen von Na-Thiosalicylat mit *Antipyrin* in wss. Lsg. und Ansäuern des Gemisches mit Essigsäure oder HCl ein Thiosalipyrin, $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_4(CO_2H)(SH)$, u. durch Vermischen einer Lsg. von Thioresorcin in NaOH mit Antipyrin u. Ansäuern mit Essigsäure ein Thioresorpyrin, $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_4(SH)_2$, darzustellen, waren erfolglos; in beiden Fällen resultierte ein amorpher, beim Auswaschen u. Trocknen sich zers. Nd. (Handelingen van het zevende Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Gent op 27 September 1903. 2 Seiten; Sep. v. Vf.) HENLE.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Azoverbindungen. Neue Darstellungsweise der Indazylderivate*. Azokörper, welche in o-Stellung eine Alkohol- oder Äthergruppe enthalten, gehen, wie Vf. gezeigt hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1136; **137**. 521; C. **1903**. I. 1416; II. 1060), sehr leicht in Indasylderivate über. Noch leichter vollzieht sich die B. des Indazylringes bei den o-Azo- u. o-Hydrazobenzacetalen. So kann das o-Hydrazobenzacetal unverändert aus sd. A. umkristallisiert werden, wenn dieser etwas NaOH enthält, dagegen genügen bereits einige Minuten des Erhitzens, um es in *o-Indazylbenzacetal* umzuwandeln, wenn der A. neutral ist:

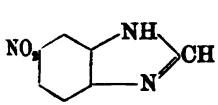
$$(OCH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2 =$$
$$2CH_5OH + C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ N \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2.$$

Wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so erhält man eine gewisse Menge des korrespondierenden Aldehyds. *Indazyl-o-benzaldehyd*, weiſse Nadeln aus Ä., F. 94,5—95°, l. in den SS., selbst in sd. reiner HNO_3, ohne oxydiert zu werden; das sich beim Erkalten in Nadeln abscheidende Nitrat wird durch W. wieder zerlegt. Hydrazon, gelbliche Prismen, F. 191° unter Zers. Durch Erhitzen mit ammoniakalischem $AgNO_3$ geht der Aldehyd glatt in die korrespondierende *Indazyl-o-benzoesäure*, F. 204°, über. — Erhitzt man p-Azobenzacetal mit 10%ig. H_2SO_4,

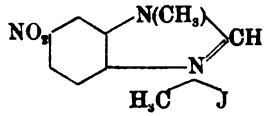
so entsteht p-Azobenzaldehyd, während o-Azobenzacetal bei der gleichen Behandlung als Hauptprod. Indazyl-o-benzoesäure, als Nebenprod. einen noch nicht näher untersuchten, basischen Körper liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 982 bis 984. [7/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

O. Fischer und **W. Hess**, *Über Benzimidazole*. O. FISCHER u. M. RIGAUD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4203; **35**. 1258; C. **1902**. I. 261. 1061) haben nachgewiesen, daſs die *Aufspaltung N-dialkylierter Benzimidazolole durch Alkalien* zu *N,N'*-Dialkyl-o-arylendiaminen mittels verd. SS. durch Einführung von Alkylen in den Benzolkern oder in die μ-Stellung des Fünfringes erschwert wird; es war deshalb anzunehmen, daſs der Eintritt acidifizierender Gruppen diese Spaltung erleichtern würde. Dies scheint bezüglich der Halogene nicht zuzutreffen, da monohalogenierte Dialkylbenzimidazolole von Alkalien nicht leichter angegriffen werden als die halogenfreien Verbb.; dagegen wirkte das Vorhandensein einer *Nitrogruppe* wesentlich reaktionserleichternd; nur die nitrierten Dialkylxylimidazole erwiesen sich beständiger. — Im allgemeinen läſst sich sagen, daſs die Spaltung durch Alkalien um so leichter eintreten wird, je stärker sauren Charakter der Imidazolring hat; ein äuſseres Kennzeichen hierfür ist, daſs die betreffenden Imidazolole sich schon in Ammoniak und Alkalicarbonaten leicht lösen. — Zur Überführung in *m-Nitrobenzimidazol* (I.) l. man 5 g Benzimidazol in 20 g abgeblasener HNO_3 der D. 1,5 und tröpfelt langsam in 20 ccm konz. H_2SO_4 ein. Ausbeute: 90% der Theorie. — Durch 4-stdg. Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. CH_3J u. 3 Tln. Holzgeist auf 130—140° geht die Nitroverb. in *m-Nitro-N-methylbenzimidazol-N'-jodmethylat* (II.) über; gleichzeitig entstandenes *Perjodid*, $C_9H_{10}O_2N_3J_3$ (braune Prismen aus Holzgeist), bleibt beim Behandeln des Rohprod. mit w. Methylalkohol ungel. Verb. II. kristallisiert aus Holzgeist in gelben Nädelchen oder warzenförmig gruppierten Prismen, die sich in W. fast farblos l.; F. 259°. — Aus der w. wss. Lsg. des Jodmethylats fällen Soda und Ammoniak einen hellgelben, in Ä. fast völlig l. Nd., der im wesentlichen aus dem *m-Nitro-N,N'-dimethylbenzimidazolol* (III.) besteht; hellgelbe Blättchen aus verd.

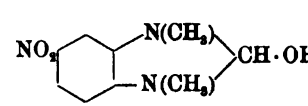
I.



II.

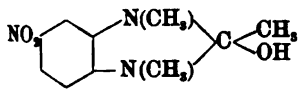


III.



A.; F. 128°; wird von Ätzalkalien sehr leicht zu Ameisensäure und *m-Nitro-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin*, $(NO_2)^4C_6H_3(NH\cdot CH_3)_2^{1,2}$, aufgespalten. Rote Prismen aus verd. A.; F. 172°; ll. in A.; wl. in W.; das gelbe Chlorhydrat wird von W. zerlegt; $FeCl_3$ fällt aus der Lsg. in wenig konz. HCl einen gelben kristallin. Nd.; durch Kochen mit kristallisierbarer Ameisensäure wird das Imidazolol III. zurückgebildet. — Mit Eg. + Acetanhydrid entsteht analog das *m-Nitro-N,N',μ-trimethylbenzimidazolol* (IV.); goldgelbe Blättchen aus verd. A.; F. 175°; der die Aufspaltung erschwerende Einfluſs der μ-Methylgruppe zeigte sich auch hier: die Verb. wird nur von sd. alkoh. Ätzalkalien vollständig hydrolysiert. — Bei der Nitrierung des μ-Methylbenzimidazols tritt die NO_2-Gruppe ebenfalls in die m-Stellung. — *m-Nitro-μ-methylbenzimidazol*, $C_8H_7O_2N_3$. Nadeln aus W.; F. 219°; lieferte mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl in konz. Holzgeistlsg. bei 140°, neben etwas *Perjodid*, $C_{10}H_{12}O_2N_3J_3$ (dunkelbraune Nadeln aus Methylalkohol), *m-Nitro-N,μ-dimethylbenzimidazol-N'-jodmethylat*, $C_{10}H_{12}O_2N_3J$; gelbe Nädelchen aus verd. Methylalkohol; F. 267°; die Spaltung mit alkoh. Kali führte ebenfalls zu dem

IV.



schon beschriebenen m-Nitro-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin. — Das von HEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2307) aus m-Nitro-o-phenylendiamin erhaltene *Nitroäthenyl-o-phenylendiamin* (derbe, gelbbraune Nadeln, F. 216°) ist identisch mit dem oben erwähnten m-Nitro-μ-methylbenzimidazol, denn beim Umkristallisieren aus W. unter Zusatz von Tierkohle wurde es farblos und erhöhte seinen F. auf 219°.

Durch diese Verss. ist bewiesen, daſs beim Nitrieren von Benzimidazol und dessen μ-Methylderivat die NO_2-Gruppe in die m-Stellung tritt; nicht festgestellt ist dagegen die Konstitution der aus *m-Tolimidazol* [aus $(CH_3)^4C_6H_3(NH_2)_2^{1,2}$ + Ameisensäure] und Xylimidazol [aus $(CH_3)_2^{3,5}C_6H_2(NH_2)_2^{1,2}$ + Ameisensäure] erhältlichen Nitroprodd. — *Nitrotolimidazol*, $(NO_2)(CH_3)C_7H_4N_2$. Flache Tafeln, bezw. bei raschem Abkühlen spieſsige Aggregate aus Bzl. + etwas A.; F. 241°; ll. in A.; wl. in Bzl., Ä.; aus der Lsg. in NaOH scheiden sich beim Abkühlen Nadeln des Na-Salzes ab. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. CH_3J und etwas Holzgeist auf 140° lieferte der Nitrokörper, neben einem braunen *Perjodid*, $C_{10}H_{11}O_2N_3J_3$, das *N-Methylnitrotolimidazol-N'-jodmethylat*, $(NO_2)(CH_3)_2C_7H_3N_2 \cdot CH_3J$. Gelbe Blättchen aus wenig W.; F. 238°; ll. in Methylalkohol, unl. in Ä. — Wurde von NaOH in *N,N'-Dimethylnitrotolimidazolol*, $(CH_3)_2(NO_2)C_7H_2N_2 \cdot OH$, umgewandelt; gelbe Nädelchen aus verd. A., die gegen 150° unter Zers. schm.; ll. in A., wl. in Ä. — Wird von h. NaOH leicht zu *Nitro-N,N'-dimethyl-1,3,4-toluylendiamin*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_2(NH \cdot CH_3)_2$, aufgespalten; karminrote Prismen aus verd. A.; F. 194°; bildet gelbe, unbeständige Salze; auch das Pt-Salz (gelbe Prismen) zers. sich beim Erwärmen leicht unter Metallabscheidung. — Das HOBRECKERsche *μ-Methyl-m-tolimidazol* ist bereits von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 677) und ST. v. NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 724) nitriert worden; die Ausbeute an *Nitro-μ-methyl-m-tolimidazol*, $(NO_2)(CH_3)_2C_7H_3N_2$, wird jedoch besser, wenn man an Stelle von roter rauch. HNO_3 abgeblasene S. der D. 1,52 verwendet; Kristalle aus W., bezw. Bzl. + wenig A.; F. 210°. — *Nitro-N,μ-dimethyl-m-tolimidazol-N'-jodmethylat*, $(NO_2)(CH_3)_2C_7H_2N_2 \cdot CH_3J$. Nadeln aus h. W.; F. 297°. — *Perjodid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2J_3$. Braunrote Prismen aus Methylalkohol. — *Nitro-N,N',μ-trimethyl-m-tolimidazolol*, $(NO_2)(CH_3)_4C_7H_2N_2 \cdot OH$, aus dem Jodmethylat und k. NaOH; gelbe Tafeln aus verd. A.; F. 195°; zll. in A., Ä.; wl. in W. — Lieferte bei der Spaltung mit alkoh. KOH Essigsäure und das oben beschriebene Nitro-*N,N'*-dimethyl-1,3,4-toluylendiamin.

Zur Umwandlung in *Nitroxylimidazol*, $(NO_2)(CH_3)_2C_7H_3N_2$, wurde das *1,3-Dimethylbenzimidazol* (*Xylimidazol*) vom F. 175° (O. FISCHER, RIGAUD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4205; C. **1902**. I. 216) in 8 Tln. w. HNO_3 der D. 1.4 gel., die abgekühlte Fl. in konz. H_2SO_4 eingetragen, auf Eis gegossen und das ausfallende, gelbe Nitrat mit Ammoniak zerlegt. Prismen aus A.; F. 268°; swl. in W.; wl. in k. A., Ä.; aus der Lsg. in h. NaOH kristallisiert das Na-Salz in gelben Nadeln aus. — Als der Nitrokörper mit CH_3J + $CH_3 \cdot OH$ einige Stdn. auf 140—150° erhitzt wurde, entstand, neben dem schwerer l. rotbraunen *Perjodid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2J_3$, das in Methylalkohol ll. *Nitro-N-methylxylimidazol-N'-jodmethylat*, $(NO_2)(CH_3)_3 \cdot C_7H_2N_2, CH_3J$; Nadeln aus A.; F. 214°. — Wird von NaOH in das *Nitro-N,N'-dimethylxylimidazolol*, $(NO_2)(CH_3)_4C_7H_2N_2 \cdot OH$, umgewandelt; orangerote Prismen aus A.; F. 163°. — Letzteres wird von Alkalien nicht aufgespalten, liefert aber bei längerem Kochen mit alkoh. Kali, neben Schmieren, das *Nitro-N,N'-dimethylxylimidazolon*, $(NO_2)(CH_3)_2C_6H_2\langle \begin{matrix} N(CH_3) \\ N(CH_3) \end{matrix} \rangle CO$; dieser weit bequemer durch Oxydation des Carbinols mit $KMnO_4$ erhältliche Harnstoff kristallisiert aus verd. A. in Nädelchen vom F. 132°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3967—74. 12/12. [19/11.] 1903. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

R. Zwerger, *Die Einwirkung von Chloralammoniak auf Dinatriummalonester.* Durch Einrühren von *Chloralammoniak* in alkoh. *Dinatriummalonsäureäthylester*, wobei die B. einer chlorhaltigen Piperidincarbonsäure erhofft wurde, wurde in geringer Menge das Na-Salz einer Verb. $C_{11}H_{15}O_6N$ erhalten, die als *α,α'-Dioxydihydropyridin-$\Delta^{3,5}$-γ-dicarbonsäureäthylester*, $\overline{NH \cdot C(OH) : CH \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH : C(OH)}$, anzusprechen sein dürfte: Nadeln, die lufttrocken $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten und bei 105° wasserfrei werden, F. 195—196°, wl. in k. W., leichter l. in h. W., zll. in verd. A., sll. in abs. A., l. in Ä. — Na-Salz, $Na \cdot C_{11}H_{14}O_6N + 2H_2O$, Nadeln aus h. W., fast unl. in k. W., l. in ca. 100 Tln. h. W., verliert das Kristallwasser bei 105°. — Ba-Salz, $Ba(C_{11}H_{14}O_6N)_2 + 2H_2O$, mkr. Nadeln, die beim Erhitzen auf 105° keinen Gewichtsverlust erleiden, fast unl. in W. — Ag-Salz, $Ag \cdot C_{11}H_{14}O_6N$, mkr. Nadeln, swl. in W. — Beim Kochen mit NaOH spaltet die Verb. kein NH_3 ab; mit Zn-Staub erhitzt, zeigt sie schwachen Pyridingeruch; mit $FeCl_3$ liefert sie eine rote Färbung. (Monatshefte f. Chemie **24**. 737—46. 12/11. [9/7.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HENLE.

A. Christensen, *Über Bromderivate von Chinaalkaloiden und über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen.* (Vgl. Vf., J. pr. Chem. [2] **63**. 313; C. **1901**. I. 1376.) Für *Cinchonin*, *Cinchonidin* und *Chinin* existieren: a) ein *Dibromadditionsprodukt*, und nur dieses wird durch direkte Einw. von Brom auf das Alkaloid gebildet; b) ein *Monobromsubstitutionsprodukt*, das dadurch entsteht, daſs 1 Mol. HBr dem Dibromid entzogen oder dem vollständig entbromten Dibromid, der „Dehydroverb.", zuaddiert wird; c) eine um zwei H-ärmere *Verb.* (als das ursprüngliche Alkaloid, z. B. *Dehydrocinchonin* etc.), die entsteht, wenn man dem Dibromid 2 Mol. HBr entzieht — und d) ein *Dibromsubstitutionsprod.*, das nur aus den wasserstoffärmeren Verbb. durch Addition von 2H erhältlich ist.

Experimenteller Teil. *Cinchonindibromid.* Glatter als nach KOENIGS und COMSTOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1995; **25**. 1550) entsteht dasselbe in folgender Weise: Bei 50—60° werden 50 g Cinchonin in 100 g 80%ig. Essigsäure und in wenig mehr als der ber. Menge ca. 45%ig. HBr (2 Mol.) gel., mit Brom (2 Atome) nach und nach, zum Schluſs nicht zu langsam versetzt, mit Schwefligsäurewasser entfärbt und abgesaugt. (Ausbeute 75 g an Bromhydrat und noch weitere 20 g aus den Mutterlaugen durch Fällen mit NH_3 und Lösen des Nd. in w. verd. HBr.) Das Bromhydrat wurde dann, in W. angerührt, nach Zusatz einer reichlichen Menge NaOH bis zum anderen Tage unter öfterem Umrühren stehen gelassen, der Nd. abgesaugt, durch Anrühren mit W. und wenig NaOH ausgewaschen, in verd. H_2SO_4 gel. und durch Eingieſsen in überschüssiges k. NH_3 gefällt. Das *Cinchonindibromid* — anscheinend verhalten sich analog das Cinchonidindibromid, Monobromcinchonin u. -cinchonidin — gibt mit Zn + verd. S. unter HBr-Entw. wahrscheinlich ein *Hydrocinchonin*. Cinchonindibromidbromhydrat (und ebenso Cinchonidindibromid) liefert in wss. Lsg. mit etwas Brom (nicht über 2 Atome) ein *Perbromid*, das beim Kochen sich löst, und zwar bei fortgesetztem Kochen unter Rotfärbung der Lsg. mit grüner Fluoreszenz. Auf Zusatz von Brom verschwindet diese Färbung, während bei Abkühlung ein kleiner orangefarbener Nd., ll. in A., durch Ä. wieder ausfällbar, entsteht. Die alkoh. Lsg. dieses in seiner Natur noch nicht erkannten Stoffs, im durchfallenden Licht rot, im zurückgeworfenen Licht prachtvoll grün fluoreszierend, färbt sich mit NH_3 erst rot, dann blau und wird schlieſslich farblos. Die wss. Lsg. desselben fluoresziert gelblich grün und gibt mit NH_3 einen roten, später violetten Nd. (Alkaloid?) — *Monobromcinchonin*, $C_{19}H_{21}ON_2Br$. B. 1 Tl. Cinchonindibromid wird mit 15 Tln. 96%ig. A. etwas gekocht, dann mit $^1/_2$ Tl. KOH, in 96%ig. sd. A. gel., versetzt, durch einen Heiſswassertrichter sogleich filtriert, das Filtrat mit CO_2 gefällt und so vom KBr u. K_2CO_3 befreit. Aus A. u. Mkr. lange

Nadeln, bezw. lange, dünne, anscheinend rhombische Platten, F. 225—226° unter Braunfärbung, $[\alpha]_D = +185{,}7°$ (in einer Lsg. von 2 Vol. Chlf. + 1 Vol. A.), sll. in verd. HNO_3 (Unterscheidung vom Cinchonindibromid). Mit Zn + verd. H_2SO_4 verliert es allmählich sein Brom wohl unter B. von *Hydrocinchonin*. Die B. dieses Monobromprod. beweist, daſs die Abspaltung von HBr aus den Dibromprodd. entgegen KOENIGS u. COMSTOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2856), analog wie beim Äthylenbromid, in zwei Phasen verläuft gemäſs den Gleichungen:

$$C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + KOH = C_{19}H_{21}ON_2Br + KBr + H_2O$$
$$C_{19}H_{21}ON_2Br + KOH = C_{19}H_{20}ON_2 + KBr + H_2O.$$

Monobromcinchoninoxalat, $(C_{19}H_{21}BrN_2O)_2C_2O_4H_2 + 7H_2O$. B. aus einer w. alkoh. Lsg. von Monobromcinchonin u. Oxalsäure durch Eingieſsen in W. U. Mkr. quadratische Kristalle mit aufgesetzten Domen, swl. in W., ll. in A. Aus dem in sd. W. unter Zusatz von etwas Essigsäure gel. Salze wurde nach Fällung mit $CaCl_2$ aus dem Filtrat durch Neutralisation mit NH_3 das entsprechende Chlorhydrat, $C_{19}H_{21}ON_2BrHCl \cdot 2H_2O$, lange, dünne Blätter, erhalten. Bromhydrat, $C_{19}H_{21}ON_2Br \cdot 2HBr$, aus der Lsg. des Alkaloids in sd. verd. HBr. U. Mkr. rhombische Platten, bei 120° wasserfrei und bei 258° nach vorangegangener Schwärzung schm., ll. in W. Das *Hydrobromdehydrocinchonin*, $C_{19}H_{21}ON_2Br$, von KOENIGS und COMSTOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2524) ist nach seinen Eigenschaften und nach denen seiner Salze wohl identisch mit dem Monobromcinchonin, und dieser einfachere Name sollte fortan beibehalten werden. LAURENTS Verb. (LIEBIGS Ann. **69**. 8; C. r. d. l'Acad. des sciences **1899**. 312) erscheint nach den Verss. des Vfs. identisch mit KOENIGS u. COMSTOCKS Cinchonindibromid; ein Dibromsubstitutionsprod. läſst sich direkt durch Einw. von Brom auf Cinchonin nicht gewinnen, und ebenso ist das $1^1/_2$ Bromcinchonin von LAURENT offenbar nur ein Gemenge gewesen. Angeblich hat A. KOPP (Arch. der Pharm. **209**. 34) LAURENTS drei Verbb., ein *Monobrom-*, ein $1^1/_2$ *Brom-* und ein *Dibromcinchonin* ebenfalls erhalten und aus ihnen noch ein *Monooxycinchonin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2(C_{19}H_{22}O_2N_2)$, ein $1^1/_2$-*Oxycinchonin*, $C_{40}H_{46}O_2N_4 \cdot (OH)_2[C_{38}H_{41}O_2N_4(OH)_2]$, u. ein *Dioxycinchonin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_{19}H_{22}O_2N_2)$, gewonnen. Aber eine Prüfung der Arbeit KOPPS ergab, daſs dieser absolut keine Bedeutung beizulegen ist — so stimmen sogar die von KOPP gefundenen Analysenzahlen mit den von ihm unrichtig berechneten Werten überein —, und daſs die drei Oxyverbb. aus der chemischen Literatur zu streichen sind. (Schluſs folgt.) (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 425—48. 27/11. 1903.) ROTH-Breslau.

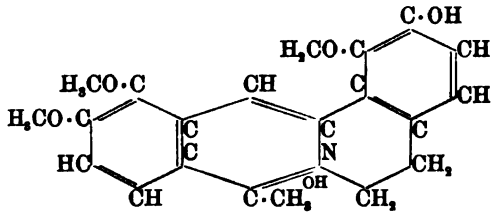
J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide. 2. Mitteilung.* Vf. bespricht im Zusammenhang die hierher gehörenden von ihm in Gemeinschaft mit ZIEGENBEIN u. BRUNS (Arch. der Pharm. **239**. 39; **240**. 19. 81; C. **1901**. I. 633; **1902**. I. 529. 819 u. folg. Ref.) ausgeführten Arbeiten. (Arch. der Pharm. **241**. 630—34. 21/11. 1903.) DÜSTERBEHN.

Daniel Bruns, *Über Corybulbin und Isocorybulbin.* I. Corybulbin. Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von GADAMER (Arch. der Pharm. **240**. 21; C. **1902**. I. 529) dargestellt. Erhalten wurden ohne Corytuberin 5,75% Gesamtalkaloide, dagegen nur 0,185% Rohcorybulbin. *Corybulbin* (vgl. GADAMER u. ZIEGENBEIN und GADAMER u. BRUNS: Arch. der Pharm. **239**. 39; **240**. 19. 81; C. **1901**. I. 633; **1902**. I. 529. 819), $C_{21}H_{25}O_4N$, F. 237—238°, fast unl. in A., swl. in Ä. u. Essigäther, leichter in Chlf., $\alpha[D] = +303{,}3°$, sehr lichtempfindlich. Chlorhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$, farblose Prismen, F. 245—250° unter Zers., swl. in W., leichter in salzsäurehaltigem W. Die $AuCl_3$- und $PtCl_4$-Doppelsalze lieſsen sich nur dadurch in unzers. Form erhalten, daſs man eine k. gesättigte wss. Corybulbinchlorhydratlsg. nach dem Ansäuern mit verd. HCl in überschüssige Goldchlorid-,

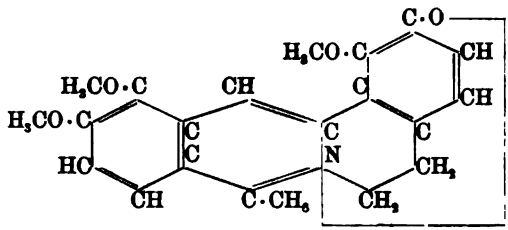
bezw. Platinchloridlsg. hineinfiltrierte, den Nd. sofort absaugte, mit wenig W. auswusch und trocknete. $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bräunlich gelber, amorpher Nd. $(C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$, weifslich gelber, amorpher Nd.

Dehydrocorybulbinhydrojodid, $C_{21}H_{21}O_4N \cdot HJ$ (l. c.), F. 210—211°. Chlorhydrat, $C_{21}H_{21}O_4N \cdot HCl$, gelbe Nadeln, F. 225—227°. Pt-Salz, $(C_{21}H_{21}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$, braune Nadeln, F. 236°, unl. in W., kl. in absolutem, leichter in h. verd. A. Freies *Dehydrocorybulbin*, $C_{21}H_{21}O_4N + 5H_2O$, durch Zers. des Jodhydrats mit Natronlauge, dunkel rotviolette Nadeln aus W., F. 175—178°, unl. in Ä., swl. in k. W., ll. in A. und h. W. Während das freie Berberin und das freie Dehydrocorydalin den Charakter von Pseudoammoniumbasen besitzen und als solche, namentlich amorph, in Ä. ll. sind und mit Chlf., Aceton und Schwefelammonium Verbb. eingehen, ist von alledem beim Dehydrocorybulbin nichts der Fall. Letzteres ist aber auch gewissermafsen keine echte Ammoniumbase, denn es reagiert nicht alkal., während Berberin und Dehydrocorydalin in W. stark alkal. Rk. zeigen. Die weitere Unters. hat nun ergeben, dafs in dem Dehydrocorybulbin garnicht die freie Base (I.), sondern ein inneres Salz derselben, ein Phenolbetain (II.), vorliegt (die Stellung der OH-Gruppe ist noch nicht festgestellt; sie kann an der Stelle jeder der drei Methoxylgruppen gedacht werden).

I.



II.



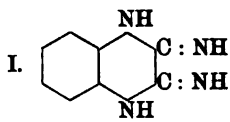
Das Dehydrocorybulbin kristallisiert mit 5 Mol. W., von denen es 4 bereits über H_2SO_4 verliert, während das letzte Mol. erst im Vakuum bei 95° entweicht; Erhitzen bei Luftzutritt ruft Zersetzung hervor. — Wird die freie OH-Gruppe des Dehydrocorybulbinhydrojodids vorher verestert, im vorliegenden Falle benzoyliert (eine Acetylierung gelang nicht) und dadurch die B. des inneren Anhydrids unmöglich gemacht, so gelingt es, eine Rk. mit Chlf., Aceton und Schwefelammonium zu erzielen. *Benzoyldehydrocorybulbin*, gelbe Nadeln, sintern bei 140°, schm. bei 173 bis 174°, sll. in A. mit grüner Fluoreszenz. Chlorhydrat, $C_{21}H_{20}O_4N \cdot COC_6H_5HCl + 2H_2O$, gelbe Nadeln aus A., die sich bei 190° braun färben, bei 250° aber noch nicht schm., ll. in A., etwas schwerer in W. Nitrat, gelbe Nadeln, F. 230—231°. Chloroformverb., $C_{21}H_{20}O_4N \cdot COC_6H_5 \cdot CHCl_3$, aus Benzoyldehydrocorybulbin, Chlf. und Natronlauge, gelbliche, rosettenförmig angeordnete Nadeln durch Überschichten der Chlf.-Lsg. mit A., F. 176° unter Braunfärbung. Acetonverb., $C_{21}H_{20}O_4N \cdot COC_6H_5 \cdot CH_3COCH_3$, gelbbräunliche Nadeln aus Aceton, F. 201—202°. Durch Einw. von gelbem Schwefelammonium auf eine alkoh. Lsg. von Benzoyldehydrocorybulbinhydrochlorid entstehen rote Nadeln eines Polysulfids. Die Darst. eines Oxims des Benzoyldehydrocorybulbins gelang bis jetzt nicht.

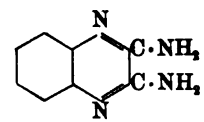
Durch Reduktion mittels Zn und verd. H_2SO_4 geht das Dehydrocorybulbin in das *i-Corybulbin* über. Während aber beim Corydalin unter Umständen 2 verschiedene, durch den F. scharf unterschiedene i-Corydaline, von denen eines spaltbar ist, entstanden, hat Vf. beim Corybulbin stets nur das eine, nicht spaltbare

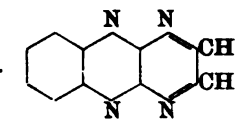
i-Corybulbin vom F. 220—222°, in A. schwer, aber bedeutend leichter l. als die natürliche Base, erhalten. Chlorhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$, farblose Prismen, swl. in k. W., ll. in w. angesäuertem W. Nitrat, farblose Nadeln, F. 207—208°. Au-Salz, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, amorphes, bräunlich gelbes Pulver. Pt-Salz, $(C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$, amorphes, gelbbräunliches Pulver, F. 223°. Die Au- und Pt-Doppelsalze des i-Corybulbins zeigen bei ihrer Darst. das gleiche Verhalten, wie die Salze des natürlichen Corybulbins.

II. Isocorybulbin (vgl. GADAMER u. ZIEGENBEIN, l. c.). Durch eintägiges Erhitzen von 1 g *Isocorybulbin* mit 3 g Jod in Ggw. von 50 ccm A. im Rohr auf 95—100° und Behandeln der Reaktionsfl. mit SO_2 erhielt Vf. Dehydroisocorybulbinhydrojodid, $C_{21}H_{21}O_4N \cdot HJ$, bräunlich gelbe Nadeln aus verd. A., die bei 260° noch nicht schm. und in W. und A. schwerer l. sind, als das Dehydrocorybulbinhydrojodid. Nitrat, bräunlich gelbe Nadeln, die ebenfalls bei 260° noch nicht schm. Durch Zers. des Hydrojodids mit Natronlauge wird das freie *Dehydroisocorybulbin* als braune, kristallinische M. gefällt. Bei der Reduktion mittels Zn u. verd. H_2SO_4 liefert das Hydrojodid das *i-Isocorybulbin*, weifse Nadeln, F. 165—167°. — Dafs die Isomerie des Isocorybulbins mit dem Corybulbin nur auf der verschiedenen Stellung der OH-Gruppe zu den 3 Methoxylgruppen beruht, konnte Vf. dadurch beweisen, dafs er durch konz. HJ (vgl. DOBBIE u. LAUDER, J. Chem. Soc. London **61**. 609; C. **92**. II. 270) das Corydalin, Corybulbin und Isocorybulbin entmethoxylierte und dabei das gleiche *Apocorydalin* erhielt. Das Apocorydalinhydrojodid, $C_{18}H_{19}O_4N \cdot HJ$, bildet eine gelbe, warzenförmige Kristallm., die sich bei 200° dunkel färbt u. sich zwischen 250 u. 260° zers., das Apocorydalinhydrochlorid, $C_{18}H_{19}O_4N \cdot HCl$, schwach gelblich gefärbte Tafeln, F. 220—222° unter Aufschäumen, ll. in W., swl. in salzsäurehaltigem W. Die Au- und Pt-Doppelsalze konnten nicht erhalten werden. — Oxydationsverss., welche Aufschlufs über die Stellung der OH-Gruppe hätten geben können, mufsten aus Mangel an Material verschoben werden. — Möglicherweise ist das Isocorybulbin in den Corydalisknollen gar nicht enthalten, sondern entsteht erst sekundär bei der weiteren Behandlung der Rohalkaloide. (Arch. der Pharm. **241**. 634—55. 21/11. u. 15/12. 1903. Marburg u. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. Hinsberg und **E. Schwantes**, *Über Verbindungen mit zwei und drei Azinringen.* Dem aus o-Phenylendiamin und Cyan erhältlichen *Dicyanphenylendiamin* hat BLADIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 666) Formel I. gegeben; die vom Vf. (LIEBIGs Ann. **237**. 332) schon früher bevorzugte Formel II. eines pseudomeren *α,β-Diaminochinoxalins* erscheint jedoch durch die im folgenden beschriebenen Kondensationen mit o-Diketonen, o-Chinonen, α-Ketonsäuren und Oxalsäure zu Derivaten des *Pyrasinophenasins* (III.) noch sicherer gestützt. — Zur Darst. des



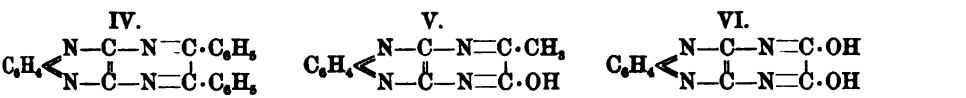




α,β-Diaminochinoxalins sättigt man am besten eine gut gekühlte Lsg. von 5 g o-Phenylendiamin in 50 ccm Methylalkohol mit Cyangas (aus Hg-Cyanid + $HgCl_2$), pulvert die innerhalb 3 Tagen ausgefallenen braunen Kristalle fein und löst sie aus 10%ig. A. um. Ausbeute gegen 70% der Theorie. — *Diphenylpyrasinophenasin* (IV.) entsteht durch 3-stdg. Erwärmen äquimol. Mengen *α,β*-Diaminochinoxalin und Bzl. in Eg. und 1—2-tägiges Stehenlassen des Gemisches bei Zimmertemperatur. Gelbrote Kriställchen aus Methylalkohol; gröfsere rote Kristalle aus Eg.; F. 235°; ll. in A., Aceton, Chlf., Eg.; wl. in Ä.; unl. in W.; die violette Lsg. in konz. H_2SO_4

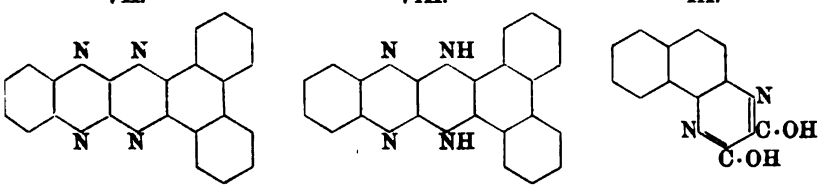
wird von W. unter Fällung eines roten Nd. entfärbt; $ZnCl_2$ + HCl reduziert die braune Eg.-Lsg. ebenfalls unter Entfärbung. — *Oxymethylpyrasinophenasin* (V.), durch Zutropfen von Brenztraubensäure zu einer alkoh. α,β-Diaminochinoxalinlsg. gewonnen; hellgelbe Nädelchen aus verd. Essigsäure, die oberhalb 300° schm.; wl. in W., A.; ll. in Eg.; Lsg. in KOH farblos, in konz. H_2SO_4 goldgelb. — Durch 3-stdg. Erhitzen von Diaminochinoxalin mit Oxalsäure auf 160°, Auskochen des Prod. mit W., Lösen in verd. HCl und Fällen mit Soda erhält man das *Dioxypyrasinophenasin* (VI.) in gelblichen, oberhalb 300° schm. Kriställchen; ll. in Ätz-

IV. V. VI.



alkalien und verd. Mineralsäuren, swl. in Soda, W. und organischen Solvenzien; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb; aus der salzsauren Lsg. fällt konz. NH_3 das saure NH_4-Salz, $C_{10}H_5O_2N_4 \cdot NH_4$. — *Chinoxalophenanthrasin*, (VII.) bildet sich bei 3-stdg. Kochen von berechneten Mengen α,β-Diaminochinoxalin und Phenanthrenchinon in Eg.; rote Nadeln aus Eg.; F. 200°; wl. in A., Ä., Bzl., Aceton; ll. in Eg., Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelviolett; von den Chinonreagenzien $NH_4 \cdot SH$ und Benzolsulfinsäure wird es verändert, gegen konz. HCl und Anilin-Eg. ist es dagegen beständig. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{12}N_4 \cdot HCl$. Fast schwarzes Pulver, das schon an feuchter

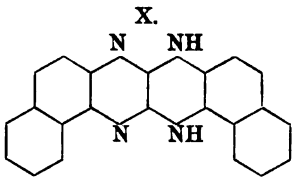
VII. VIII. IX.



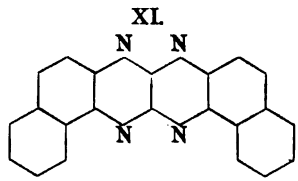
Luft HCl verliert. — Von alkoh. $NH_4 \cdot SH$, sowie von $SnCl_2$ + HCl wird Verb. VII. leicht und quantitativ zum *Dihydrochinoxalophenanthrasin* (VIII.) reduziert. Gelbbraune Nädelchen aus Eg.; F. oberhalb 300°; kl. in A., Ä., Bzl., Chlf., etwas leichter in Eg.; die Lsgg. fluoreszieren stark gelbgrün; mit A. + einigen Tropfen KOH entsteht beim Erwärmen eine grüne Lsg., die sich bei längerem Kochen unter Abscheidung eines roten Nd. (Azin?) entfärbt. Letzteres erhält man auch durch Oxydieren einer essigsauren Lsg. der Dihydroverb. mit $K_2Cr_2O_7$. — Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Benzolsulfinsäure in Eg. geht das Chinoxalophenanthrazin in *Phenylsulfodihydrochinoxalophenanthrasin*, $C_{22}H_{23}N_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, über; braunrote, schwer kristallisiert zu erhaltende Aggregate aus Chlf. + A. oder Eg. + W.; F. oberhalb 300°; in A., Aceton, Bzl., Ä. swl. mit gelbgrüner Fluoreszenz, leichter in Eg., Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelrot; mit A. + KOH entsteht ein wl. grünes K-Salz. — Das schon von KÜHLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2032) erwähnte *Naphtodioxychinoxalin* (IX.) erhält man am besten durch Erhitzen von 1,2-Naphtylendiamin mit Oxalsäure auf 140—160°, Auskochen des Prod. mit W., Lösen des Rückstandes in KOH und Fällen mit HCl; durch 2-stdg. Erhitzen mit PCl_5 auf 120° geht es in das zugehörige *Naphtodichlorchinoxalin*, $C_{12}H_6N_2Cl_2$, über. Gelbliches, kristallinisches Pulver aus A.; F. 142°; ll. in Chlf., Eg., etwas schwerer in A., Aceton; unl. in W.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb; 10%ig. NaOH ist auch bei 100° ohne Einw. — Durch 2-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen der Dichlorverb. und 1,2-Naphtylendiamin + etwas NaCl im CO_2-Strom auf 160°, Auskochen der fein verriebenen Schmelze mit W., Soda, A., Eg. und Umlösen aus viel Eg. gewinnt man das *ang.-ang.-Dinaphtofluoflavin* (X.; bezüglich der Nomenklatur vgl. HINSBERG, LIEBIGS Ann. **319**. 257; C. **1902**. I. 358) in bräunlichgelben Nädelchen, die sich gegen 300° dunkel färben, ohne

zu schm.; mit schwacher Fluoreszenz in A., Bzl., Chlf. swl., etwas besser in Eg. l. — Von $K_2Cr_2O_7$ in Eg. wird die Dihydroverb. zum *ang.-ang.-Naphtochinoxalonaphtasin* (XI.) oxydiert. Rote Nädelchen aus Chlf.; zers. sich gegen 300° unter Dunkelfärbung; ll. in Bzl., Chlf.; zwl. in A., Eg.; Zinkstaub + Eg., $SnCl_2$ und alkoh. $NH_4 \cdot SH$ reduzieren zur Verb. IX., SO_2 in Eg., Anilin und konz. HCl sind ohne Einw.; mit Benzolsulfinsäure bildet sich bei $^1/_2$-stündigem Erwärmen in Eg. das *Phenglsulfodinaphtofluoflavin*, $C_{22}H_{13}N_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Gelbrote Nadeln aus Eg.; schm. oberhalb 300°; in Eg. wl. mit grüner Fluoreszenz; kl. in A., Chlf., Bzl.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine dunkelviolette Farbenrk.; mit KOH + A. entsteht eine grüne Lsg. des K-Salzes; $K_2Cr_2O_7$ oxydiert in Eg. zu einer intensiv roten Verb., die wahrscheinlich das *Sulfonasin*, $C_{30}H_{11}N_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ ist. — Das aus Naphtodichlorchinoxalin u. o-Phenylendiamin bei 160° entstehende Prod. erwies sich als identisch mit dem *lin.-ang.-Naphtofluoflavin* (XII.) aus α,β-Dichlorchinoxalin und 1,2-Naphtylendiamin (HINSBERG, l. c.).

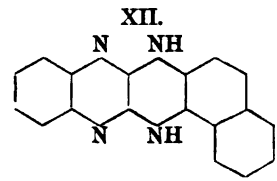
X.



XI.

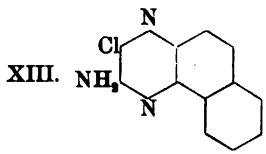


XII.

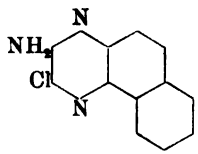


Das *Fluorubin*, $C_6H_4 \langle \begin{matrix} N{=}C{-}NH{-}C{=}N \\ N{=}C{-}NH{-}C{=}N \end{matrix} \rangle C_6H_4$, der erste Vertreter einer Körperklasse, welche 3 Azinringe in linearer Anellierung enthält, wurde durch 3 Min. langes Erhitzen von 3 g Dichlorchinoxalin mit 1 g Diaminochinoxalin bis zum Wiedererstarren der Schmelze, Auskochen des Prod. mit W. und Chlf., Lösen des Rückstandes in Eg. + etwas HCl, Einengen der intensiv rot fluoreszierenden Lsg. und Zerlegen des auskristallisierten Chlorhydrats mit Soda gewonnen. Gelbes, kristallinisches Pulver, das bei 300° noch nicht geschm. ist; swl., außer in Eg.; ist gleichzeitig ziemlich starke Base u. S.; beim Erwärmen mit alkoh. Na-Äthylatlsg. fällt das rotbraune Na-Salz aus; die Eg.-Lsg. fluoresziert gelb; die Mineralsalze sind in Lsg. intensiv rot gefärbt u. zeigen sehr schöne gelbrote Fluoreszenz, die besonders hervortritt, wenn man die Base in Eg. + wenig konz. HCl oder H_2SO_4 l.; die gelbe Lsg. in alkoh. Kali fluoresziert intensiv hellgrün. — Chlorhydrat, $2C_{16}H_{10}N_6 \cdot 3HCl$. Goldflimmernde Blättchen; wird von W. zerlegt. — Bei 3-stünd. Erhitzen mit viel alkoh. NH_3 ging das Naphtodichlorchinoxalin in das *Naphtochloraminochinoxalin* (XIII. oder XIV.) über; Nadeln aus Eg.; F. 222° unter Bräunung; kl. in W.; ll. in

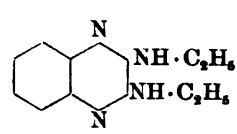
XIII.



XIV.



XV.



A., Eg.; das gelbliche Chlorhydrat ist in überschüssiger S. wl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelrot. — *2,3-Diäthylaminochinoxalin* (XV.) wird am besten durch 1-stündiges Erhitzen von 5 Mol.-Gew. wasserfreiem Äthylamin mit 1 Mol.-Gew. Dichlorchinoxalin auf 120° bereitet. Nadeln aus verd. A.; F. 156°; ll. in organischen Solvenzien, wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4039—50. 12/12. [25/11.] 1903. Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

O. Hinsberg, *Über die Spannungsgesetze bei Ringsystemen.* Bezüglich des Zusammenhanges zwischen Anordnung der Ringe u. den Eigenschaften der betreffen-

den Verbb., im besonderen deren Beständigkeit u. die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Eingriffe, hat der Vf. (LIEBIGs Ann. **319**. 259; C. **1902**. I. 358) die folgenden Sätze aufgestellt: 1. Tertiäre, Kohlenstoff oder Kohlenstoff u. Stickstoff enthaltende Sechsringe können sich in der Art anellieren, daſs die Achsen der Ringmittelpunkte Winkel von 120° miteinander bilden (*anguläre Anellierung*) oder aber derart, daſs sie in einer Geraden liegen (*lineare Anellierung*). Die erste Art der Anellierung liefert stabile Verbb.; bei der zweiten entstehen Spannungen, welche mit der Zahl der Ringe zunehmen, so daſs das System bei einer gewissen Zahl von Ringen aufhört, existenzfähig zu sein. 2. Bei gemischten (*linear-angulären*) Systemen ist die Stabilität gröſser als die des linearen Teiles für sich. Die Zufügung eines Ringes in angulärer Stellung wirkt demnach festigend auf ein lineares System. — Der Vf. zeigt nunmehr die Allgemeingültigkeit dieser Sätze an dem im voranstehenden Ref. mitgeteilten experimentellen Material, sowie an den isomeren Naphtakridinen; er erwähnt ferner, daſs die Stabilität und somit die Reaktionsfähigkeit eines linearen oder linear-angulären Ringsystems wesentlich bedingt ist durch die Zahl der darin enthaltenen aktiven (chinoiden) Doppelbindungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4051—54. 12/12. [25/11.] 1903. Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.)

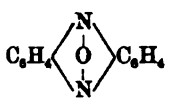
STELZNER.

A. Wohl, *Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Nitrobenzol und Anilin bei Gegenwart von Alkali.* Bei der Umsetzung von *Nitrobenzol* mit *Anilin* unter Zugabe von Alkali entsteht, wie von WOHL u. AUE Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2442 gefunden wurde, auſser Azobenzol in beträchtlicher Menge *Phenazin* u. *Phenazin-N-oxyd*; bei dieser Rk. ist als primäres Umwandlungsprod. des Nitrobenzols o-Chinonoxim, $O : C_6H_4 : N \cdot OH$, anzunehmen. Als Nebenrk. vollzieht sich auch die B. von p-Chinonoxim, u. dieses kondensiert sich mit Anilin zu *p-Nitrosodiphenylamin*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Diese Substanz hat der Vf. aus der Schmelze von Nitrobenzol, Anilin und Alkali isoliert, indem er dieselbe in W. löste und mit CO_2 behandelte. Es wurde ferner beobachtet, daſs p-Nitrosodiphenylamin durch salzsaures Hydroxylamin in *Chinondioxim*, $C_6H_4(: N \cdot OH)_2$, übergeführt wird.

Beim Erhitzen von α-Naphtylamin und Nitrobenzol mit Natronhydrat auf 115 bis 120° scheint in sehr geringer Menge die dem p-Nitrosodiphenylamin entsprechende Naphtoverb. zu entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4135—38. 12/12. [23/11.] 1903. Berlin. Univ.-Lab.)

PRAGER.

A. Wohl, *Zur Kenntnis der Axoxyverbindungen.* Die cyklischen Azoxyverbb., z. B. *Phenazin-N-oxyd* (s. nebenstehende Formel), sind im Gegensatz zu den einfachen Azoxyverbb. der Oxyazoumlagerung unter Eintritt von Sauerstoff in den Kern nicht fähig; sie bleiben unter den in Betracht kommenden Bedingungen entweder unverändert, oder sie gehen in Phenazine über. In anderer Beziehung zeigen cyklische und einfache Azoxyverbb. groſse Ähnlichkeit. So bildet sowohl Phenazin-N-oxyd wie Azoxybenzol ein Additionsprod. mit 2 Atomen Brom. Die cyklischen Azoxyverbb haben etwas stärker basischen Charakter als die einfachen; sie bilden Hydrochlorate, während Azoxybenzol HCl nicht mehr bindet.



Beim Nitrieren von Phenazin-N-oxyd mit einem groſsen Überschuſs Salpeterschwefelsäure entstehen zwei isomere Dinitroverbb.

Azoxybensoldibromid, $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot Br_2$. B. Man löst 1 g Azoxybenzol in möglichst wenig CCl_4 und setzt 0,9 g Brom hinzu. Rotbraune Kristallm.; gibt leicht Brom ab und zerflieſst. — *Phenazin-N-oxyddibromid*, $C_{12}H_8ON_2 \cdot Br_2$. B. aus 2 g Phenazin-N-oxyd mit 3 g Brom in 120 ccm CCl_4. Rotbraune Kristalle; F. 132 bis 133°; wird durch k. W. langsam zers., durch NH_3 u. Kaliumcarbonat sehr schnell in Phenazin-N-oxyd verwandelt. Wird das Dibromid mit Bromwasserstoffsäure

übergossen, so bildet sich das Bromhydrat des Dibromids, $C_{12}H_9ON_2Br_3$ + HBr, braunrote Kristalle, F. 212—215°; dasselbe wird durch W. zerlegt. — *Chlorhydrat des Phenazin-N-oxyds*, $C_{12}H_9ON_2$ + HCl, bildet orangerote Nadeln; beim Liegen an der Luft, beim Erhitzen, sowie durch Einw. von W. wird es in Phenazin-N-oxyd und HCl zerlegt. — *α-Dinitrophenazin-N-oxyd*, $C_{12}H_6O_5N_4$. Kristalle aus Aceton; F. 240°; 0,1 g lösen sich in 10 ccm Aceton; wl. in Eg. — *β-Dinitrophenazin-N-oxyd*, $C_{12}H_6O_5N_4$. Kristalle aus Eg.; F. 269°; 0,1 g lösen sich in 27 ccm sd. Aceton u. in 8 ccm Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4139—43. 12/12.[23/11.] 1903. Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Wohl, *Über Diazoaminophenole und Hydroxylaminophenol.* Freie Diazoaminophenole sind bisher nicht erhalten worden. Der Vf. ist zu diesen Verbb. gelangt, indem er in üblicher Weise die Diazoaminophenolbenzoate darstellte u. diese verseifte. Die Verseifung gelingt, wenn methylalkoh. Alkali in Ggw. von Hydroxylamin auf die Benzoylester einwirkt; ohne die schützende Wirkung des Hydroxylamins erfolgt weitergehende Veränderung der Diazoaminverbb. Die freien Diazoaminophenole erhält man aus den in der methylalkoh. Alkali-Hydroxylaminlsg. enthaltenen Salzen durch Fällen mit CO_2 als gelbe, kristallisierte, leicht zersetzliche Körper; sie zerfallen mit alkoh. HCl in Diazophenolchlorid und das salzsaure Salz des betreffenden Amins.

Wie BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 251) gefunden hat, führt die neutrale Reduktion der Nitrophenole direkt zu Aminophenolen, ohne daſs es gelingt, die Reduktion bei der Hydroxylaminstufe anzuhalten. Der Vf. hat nun bei säuresubstituierten Nitrophenolen den normalen Reaktionsverlauf konstatiert; es wurde das p-Hydroxylaminophenolbenzoat als Benzylidenverb. abgeschieden.

1-Diazoanilido-4-benzoyloxybenzol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Man löst 3,5 g salzsaures p-Aminophenolbenzoat in 250 ccm W., diazotiert unter Kühlung mit 11 ccm 10%ig. Nitritlsg. und 17 ccm n. Salzsäure, versetzt mit 12 ccm 40%ig. Na-Acetatlsg. und darauf mit einer Lsg. von 1,5 g Anilin und 1,5 g konz. HCl in 50 ccm W.; zur Vervollständigung der Rk. werden noch 6 g krist. Na-Acetat zugefügt. Das Diazoanilidobenzoyloxybenzol scheidet sich als goldgelbe M. ab. Hellgelbe Blättchen aus Methylalkohol; F. 132,5° (korr.); ll. in Aceton, Chlf., Ä., Bzl., schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, unl. in W., PAe. — *1-Diazoanilido-4-oxybenzol*, $C_{12}H_{11}ON_3$. B. Man löst 2 g salzsaures Hydroxylamin in ca. 150 ccm $CH_3 \cdot OH$, versetzt mit 6 ccm 33%ig. Kalilauge, filtriert vom KCl ab und trägt in die Lsg. 6 g Diazoanilido-4-benzoyloxybenzol ein; man setzt dann noch so viel $CH_3 \cdot OH$ hinzu, daſs der Diazokörper gelöst erscheint, u. läſst 24 Stunden im Eisschrank stehen; alsdann wird filtriert, im Vakuum bei 22—25° eingedampft, der Rückstand in W. gel. und mit CO_2 gefällt. Gelbliche Kristalle, F. 80°, ll. in organischen Mitteln auſser PAe. — *1-Diazo-p-toluido-4-benzoyloxybenzol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Rötlichgelbe Kristalle, F. 148,5° (korr.), ll. in Ä., Chlf., Eg, schwerer in AA., unl. in W., PAe.; die durch Verseifung entstehende Verb. bildet gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 63° (korr.), welche sich im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und nicht analysierbar zu erhalten sind. — *1-Diazo-o-toluido-4-benzoyloxybenzol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln aus Methylalkohol; F. 131—132° (korr.).

Läſst man α-Naphtylamin auf das Benzoat des Diazophenolchlorids einwirken, so entsteht keine Diazoamidoverb., sondern *1-Benzoyloxy-4-α-naphtylamin-4-azobenzol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. Oktaedrische, orangefarbene Kristalle; F. 183° bis 184°; ll. in organischen Mitteln auſser PAe.; in konz. H_2SO_4 violett l., in alkoh. HCl weinrot l. — *1-Oxy-4-α-naphtylamin-4-azobenzol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. Rotes, kristallinisches Pulver, sintert bei 193° (korr.), zers. sich bei 200° (korr.).

Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl 1,4-Naphtylendiamin. Letzteres wurde in Form seiner *Dibenzoylverb.*, $C_{10}H_6(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ [1,4] (Kristalle, F. 280,5° [korr.], ll. in h. Eg), abgeschieden und mit einem aus 1,4-Naphtylendiamin hergestellten Präparat identifiziert. Zum Vergleich wurde auch *α,β-Dibenzoyl-α-naphtylhydrazin*, $C_{10}H_6\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, hergestellt; diese Verb. schm. bei 195—196° (korr.), ist ll. in Chlf., Aceton, weniger in Eg., und somit verschieden von dem bei der Reduktion des Azokörpers isolierten Prod.

Bei der Reduktion von *p-Nitrophenolacetat*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, mit Zinkstaub und NH_4Cl oder mit Zinkstaub und $CaCl_2$ wurde *p-Azoxyphenoldiacetat*, $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2N_2O$, erhalten. Orangefarbene Nadeln, F. 169° (korr.), ll. in Ä., Bzl., weniger in A. Daneben ließ sich eine Hydroxylaminverb. nachweisen, die aber leicht in die Azoxyverb. übergeht. — *p-Nitrophenolbenzoat*, $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, ließ sich dagegen in folgender Weise zur Hydroxylaminverb. reduzieren. 9 g Nitroverb. wurden in 450 ccm 60%ig. A. gel., 4 g $CaCl_2$ zugefügt, zum Sieden erhitzt, 8 g Zinkstaub eingetragen u. noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Darauf wurde filtriert und das die Hydroxylaminverb. enthaltende Filtrat mit Benzaldehyd geschüttelt. Man erhält *Benzyliden-p-hydroxylaminophenolbenzoat*, $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CH\cdot C_6H_5$, Kristalle aus Bzl., F. 205°. — *Benzyliden-p-aminophenolbenzoat*, $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, bildet Nadeln vom F. 148° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4143—52. 12/12. [23/11.] 1903. Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* III. Abhandlung. Dihydrotetrazine (vgl. S. 43). Vf. gibt zunächst eine Übersicht der bisher erhaltenen Abkömmlinge des *s-Dihydrotetrazins* (Formel I.). Während die Säurehydrazide der niederen Glieder der Fettsäurereihe verhältnismäßig glatt s. Dihydrotetrazine liefern — *Buttersäurehydrazid* geht bei 180° nach ZINSSER (vgl. dessen Inaug.-Diss.: „Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure und α-Naphtoesäure in heterocyklische Verbindungen", Heidelberg 1901) in *C-Dipropyl-s-dihydrotetrazin* (Ausbeute etwa 80%) über —, entsteht beim Erhitzen von *Benzhydrazid* bei 200—250° neben *C-Diphenyl-s-dihydrotetrazin Dibenzhydrazid*, $C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$, *Diphenylfurodiazol* (Formel II.) und *Diphenylpyrro-bb₁-diazol* (Formel III.). Letzteres ist wohl aus zu-

I. $CH<\begin{matrix}N\cdot NH\\ NH\cdot N\end{matrix}>CH$ II. $C_6H_5C<\begin{matrix}N\cdot N\\ O\end{matrix}>CC_6H_5$ III. $C_6H_5C<\begin{matrix}N\cdot N\\ NH\end{matrix}>CC_6H_5$

nächst gebildetem C-Diphenyl-s-dihydrotetrazin entstanden, so geht nach **Schätzlein** z. B. *Diundecyl-s-dihydrotetrazin* bei der Dest. in *Diundecylpyrro-bb₁-diazol* über. Man hat demnach bei der Darst. der s. Dihydrotetrazine aus den Säurehydraziden möglichst die geeignete Temperatur zu treffen. *s-Dihydrotetrazin* selbst entsteht außer nach HANTZSCH u. SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 456), nach CURTIUS und LANG (J. pr. Chem. [2] **38**. 531) u. a. auch aus Orthoameisensäureester und Hydrazinhydrat im Rohr bei 120° nach der Gleichung:

$$2CH(OC_2H_5)_3 + 2N_2H_4 = C_2H_2(N_4H_2) + 6C_2H_5OH$$

und wurde durch sein Chlorhydrat, F. 151°, identifiziert. *s. N-Dihydrotetrazin* liefert, in schwach saurer Lsg. mit Benzaldehyd geschüttelt, ein *Kondensationsprod.*, F. 170°. *o-Dihydrotetrazine* werden außer nach PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1004; LIEBIGs Ann. **297**. 237) u. nach JUNGHAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 312) auch beim Erhitzen von Säureazichloriden mit Hydrazinhydrat in äther. oder alkoh. Lsg. entsprechend der Gleichung:

$$RC<\begin{matrix}N\cdot N\\ Cl\ Cl\end{matrix}>CR + NH_2NH_2 = RC<\begin{matrix}N\text{——}N\\ NH\cdot NH\end{matrix}>CR + 2HCl$$

erhalten. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 464—68. 27/11. 1903. Heidelberg. Chem. Univ.-Institut. ROTH-Breslau.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.* IV. Abhandlung. Osotetrazine (vgl. vorsteh. Ref.). Vf. verweist zunächst auf die Methoden von PECHMANNs zur Darst. von *Osotetrazinen* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2751; **33**. 644; Chem.-Ztg. **25**. I. 267) und die vergeblichen Verss. von MÜNCH (vgl. dessen Inaug.-Diss.: „Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide", Heidelberg 1903, sowie J. pr. Chem. [2] **68**. 138; C. **1903**. II. 794), dieselben durch Einw. von Jod auf die Metallverbb. der Säurehydrazone zu erhalten. Dagegen trat bei den Metallverbb. des *Benzildibenzoylosazons* durch Jod in ganz glatter Rk. und mit guter Ausbeute Ringschluſs unter B. des *Dibenzoyldiphenylosotetrazins* ein gemäſs der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:N\cdot NHgClCOC_6H_5 \\ C_6H_5C:N\cdot NHgClCOC_6H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_6H_5C:N\cdot NCOC_6H_5 \\ C_6H_5C:N\cdot NCOC_6H_5 \end{matrix} + HgJ_2 + HgCl_2.$$

Die eine Benzoylgruppe dieser Verb. wird durch Kochen mit wss. alkoh. HCl verhältnismäſsig leicht, die zweite erst nach mehrtägigem Erhitzen mit konz. S. abgespalten. Das H-Atom des *Monobenzoyldiphenylosotetrazins* (Formel I.) ist durch Metalle ersetzbar. Das nur schwach basische *Diphenylosotetrazin* — sein aus reiner

I. $\begin{matrix} C_6H_5C:N\cdot NH \\ C_6H_5C:N\cdot NCOC_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5C:N\cdot N \\ C_6H_5C:N\cdot N \end{matrix}\!\!>\!CHC_6H_5$

äther. Lsg. mittels HCl erhältliches Chlorhydrat zerfällt schon beim Behandeln mit W. — liefert mit Benzaldehyd ein äuſserst beständiges *Kondensationsprodukt* der Formel II., mit Natriumäthylat und $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. ein Ag-Salz, mit HNO_2 und Amylnitrit *Diphenylosotriazol*, während Bromwasser es in N und *Tolandibromid* spaltet. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 469—71. 27/11. 1903. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

H. Bayer, *Über die plasteïnogene Substanz.* Bei der mangelhaften Übereinstimmung über die Eigenschaften der Plasteïne, d. h. der durch Fermente in Albumoselsgg. erzeugten Ndd., hat Vf. WITTE-Pepton im wesentlichen nach den Angaben von E. P. PICK fraktioniert und in dem so gereinigten Material nach der Muttersubstanz der Plasteïne gefahndet, die in Analogie mit dem Fibrinogen als „plasteïnogene Substanz" bezeichnet wird. Fällt man den durch längere Extraktion von WITTE-Pepton mit h. A. gewonnenen Auszug mit 2 Vol. Aceton, so findet sich die plasteïnogene Substanz im A.-Acetonfiltrat. Durch Fällung derselben aus konz. wss. Lsg. mit A. wird sie weiter gereinigt. Diese Substanz gibt keine der charakteristischen Eiweiſsrkk., gehört also weder zu den Albumosen, noch Peptonen, sondern muſs ein relativ einfach gebautes Peptid sein; doch ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daſs auch vorhandene Albumosen bei Ggw. dieses Peptids sich an der Plasteïnb. beteiligen können.

Das durch Lab aus diesem Material gewonnene Plasteïn zeigt eine schwache MILLONsche u. HOPKINSsche Rk. u. im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet die Zus.: C = 38,43%; H = 7,01%; N = 8,05%. Nach diesen analytischen Daten kann DANILEWSKIS ursprüngliche Auffassung der Plasteïnb. als „Eiweiſsrückb." nicht aufrecht erhalten werden, doch hat diese Rk. ein weitergehendes Interesse, da sie die Isolierung sonst kaum faſsbarer Eiweiſsabbauprodd. ermöglicht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 554—62. Straſsburg i/E. Physiolog.-chem. Instit.) NEUBERG.

A. Nürnberg, *Über die koagulierende Wirkung autolytischer Organextrakte auf*

Albumosenlösungen und Milch. Nachdem durch die Arbeiten von DANILEWSKI, OKUNEW und anderen russischen Autoren die interessante Tatsache ermittelt war, dafs Pepsin, Trypsin und Papayotin aufser der proteolytischen auch eine labende Wirkung entfalten und insbesondere die Fähigkeit besitzen, in Albumoselsgg. Ndd. (Plasteïne oder Koagulosen) zu erzeugen, war es von Interesse, auch die intrazellulären Fermente nach dieser Richtung zu prüfen. In der Tat zeigen die durch Autolyse gewonnenen Säfte folgender Organe mit abnehmender Stärke koagulierende Wirkung auf Albumosen: Leber, Magen, Lunge, Pankreas, Dünndarm, Dickdarm, Nieren, Gehirn, Eier, Muskel. Hinsichtlich der labenden Wrkg. ist die Gruppierung eine andere, indem die Milchgerinnung durch Pankreassaft kaum an Promptheit der durch Lablsg. nachsteht. Dann folgt der Magenextrakt und dann die übrigen Organsäfte, die im Gegensatz zu dem in wenigen Minuten wirkenden Pankreassaft mehrere Stunden zur Vollendung der Rk. benötigen. Die Organextrakte vom Schwein zeigen im Vergleich zu denen anderer Tiere (Hund, Rind, Kaninchen) die am kräftigsten koagulierende Fähigkeit; das Maximum der Wirksamkeit liegt im Durchschnitt bei einer 16-stündigen Dauer der Autolyse u. bei schwach saurer Rk. der Albumoselsgg.

Die Frage nach der Identität der aus den verschiedenen Organen gewonnenen Fermente wie die nach der Gleichheit des koagulierenden und labenden Enzyms läfst Vf. offen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 543—53. Charkow. Physiolog.-chem. Lab. d. Univ.) NEUBERG.

A. Schittenhelm und **F. Schröter**, *Über die Spaltung der Hefenukleïnsäure durch Bakterien. II. Mitteilung.* In Fortführung ihrer früheren Unterss. über diesen Gegenstand (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 203; C. **1903**. II. 581) haben die Vff. festgestellt, dafs aufser Bact. coli auch Staphylococcus pyogenes albus, sowie Bakteriengemische aus Fäces Hefenukleïnsäure unter Abspaltung von Purinbasen zersetzen, aber mit verschiedener Leichtigkeit. Die Gründe hierfür können in einer spezifischen Wirkung der Bakterien, ihrer wechselnden Anzahl und Empfindlichkeit gegen die bei der Spaltung entstehenden Prodd. gelegen sein. Bei den Verss. mit Coliarten und Fäcesbakterien tritt vom zweiten Tage an lebhafte Gasb. ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 62—69. 5/12. [23/9.] 1903. Medizin. Klinik d. Univ. Breslau.) NEUBERG.

A. Schittenhelm und **F. Schröter**, *Über die Spaltung der Hefenukleïnsäure durch Bakterien. III. Mitteilung.* Die Vff. haben das durch Colibacillen oder Fäcesbakterien aus Nährlsgg. entwickelte Gas untersucht, in denen Hefenukleïnsäure die einzige N-Quelle bildete. Es ergab sich, dafs hierbei freier N gebildet wird; demnach vermögen Bakterien nicht nur Nitrate und Nitrite, sondern auch Amido-, resp. Imidgruppen (der Hefenukleïnsäure) zu „denitrifizieren". Die gebildete CO_2 stammt aus dem der Nährfl. (USCHINSKYsche Lsg. ohne asparaquins. Natrium u. milchsaures Ammonium) zugesetzten Glycerin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 70 bis 80. 5/12. [29/9.] 1903. Breslau. Medizin. Klinik.) NEUBERG.

G. Wetzel, *Die kolloidalen Hohlkörper der Eiweifssubstanzen des Zellkerns.* Vf. beschreibt die Strukturen der Fällungen, welche beim Zusammenbringen von *Clupeïnlsg.* mit *Heringsmilchnukleïnsäure* unter dem Mikroskope entstehen, die Granula, Cavula, Waben, und vergleicht sie mit den entsprechenden Gebilden der lebenden Zellsubstanz. Der Aggregatzustand der künstlichen Gebilde ist ein zähflüssiger, was aus dem Zusammenfliefsen zweier Hohlgebilde in eines mit einem Hohlraum hervorgeht. Ebenso wie die lebende Spermatozoenkopfhülle des Lachses nach MIESCHER sich mit Protamin aus einer umgebenden Lsg. zu beleben vermag, zeigen die schwach protaminhaltigen wabenartigen Fällungen beim Zuführen von

Protaminlsg. dieselbe Eigenschaft. (Arch. f. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1903**. 544—47. 27/11. [6/3.*] 1903. Verhandlungen d. physiol. Ges. zu Berlin.)
Krüger.

Physiologische Chemie.

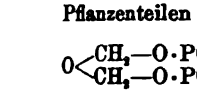
E. Schulze und **E. Winterstein**, *Beiträge zur Kenntnis der aus Pflanzen darstellbaren Lecithine. Erste Mitteilung.* E. Schulze u. seine Mitarbeiter haben bereits in früheren Jahren mitgeteilt, dafs sich aus Pflanzensamen eine dem Lecithin des Tierkörpers sehr ähnliche Substanz gewinnen läfst. Ihrer näheren Erforschung dient die folgende Unters. Darst von Lecithinpräparaten aus Lupinen- u. Wickensamen. Trotzdem Lecithin in Ä. ll. ist, kann man es nicht oder nur in wechselnden Mengen durch einfache Extraktion der gepulverten Samen mit Ä. darstellen; wohl aber gelingt dieses durch Ausziehen mit A. Man mufs daher annehmen, dafs sich das Lecithin, vielleicht in lockerer Bindung mit den Eiweifskörpern, als Lecithalbumin befindet. Aus den durch einfache Extraktion mit Ä. erhaltenen Auszügen wird das Lecithin im wesentlichen nach den Angaben von Bergell (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2584; C. **1900**. II. 891) dargestellt. Zu diesem Zwecke wird der äth. Auszug verdunstet, das restierende Gemisch von Fett und Lecithin in absol. A. gelöst und mit einer h. Lsg. von $CdCl_2$ in absol. A. versetzt. Die erste dunkel gefärbte, allmählich klümpig werdende Fällung wird beseitigt und aus ihrem Filtrat nunmehr die reine $CdCl_2$-Verb. durch erneuten Zusatz des Fällungsmittel niedergeschlagen. Durch Zers. mit Ammoniumcarbonat wird aus dem Doppelsalz alsdann das freie Lecithin erhalten.

Zur Darst. des „gebundenen" Lecithins werden die staubfein gepulverten Samen (von Lupinus albus, L. luteus u. Vicia sativa) nach der Extraktion mit Ä. zweimal bei 50—55° mit A. extrahiert und die Auszüge ähnlich wie vorher mit $CdCl_2$-Lsg. behandelt. Verdunstet man die alkoh. Lsg. des Rohlecithins, nimmt mit Ä. auf, verdunstet wieder und löst den Rückstand in A., so bleibt ein Rest, der unl. in A. u. Aceton, ll. in Ä. u. $CHCl_3$ ist. Diese Substanz ist kaum einheitlicher Natur, sie scheint eine Verb. von Lecithin mit einem anderen Körper darzustellen. Bemerkenswert ist, dafs diese Substanz nach Unterss. von Paul Ehrlich Schlangengift in ähnlicher Weise aktiviert wie tierisches Lecithin. Durch Kochen mit Barytwasser sind aus dem Lecithin die bekannten Spaltungsprodd. (Glycerin, Phosphorsäure, Cholin, hohe Fettsäuren, vielleicht aber auch eine niedrigere) erhalten.

Über das Verhalten des Lecithins in den keimenden Samen liegen bereits Unterss. vor, aus denen hervorgeht, dafs auch diese Substanz vermutlich nach enzymetischer Spaltung dem Umsatz unterliegt, was z. B. an der vermehrten Menge freien Cholins in etiolierten Keimlingen leicht erkenntlich ist. Doch müssen im Hinblick auf die Angaben von Posternak bezüglich der Ggw. einer anderen gepaarten Phosphorsäure in den Pflanzensamen (s. die folg. Mitteil.) die Beststt. der Phosphorformen in den Pflanzen einer Revision unterzogen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 101—19. 5/12. [8/10.] 1903. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.)
Neuberg.

E. Schulze u. **E. Winterstein**, *Ein Nachtrag zu der Abhandlung über einen phosphorhaltigen Bestandteil der Pflanzensamen.* Die Vff. haben früher aus Senf u. anderen Samenarten (Ztschr. f. physiol. Ch. **22**. 90) eine gepaarte Phosphorsäure dargestellt u. einen C-Gehalt derselben nachgewiesen; später zeigte Winterstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2299), dafs diese Substanz bei der Spaltung mit HCl Inosit lieferte. Diese früher nicht in reinem Zustande erhaltene Verb. halten die Vff. für identisch mit der von M. S. Posternak (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**.

202. 337. 439; C. **1903**. II. 673. 728. 797) auf anderem Wege aus verschiedenen Pflanzenteilen dargestellten Anhydrooxymethylendiphosphorsäure (s. nebenstehende Formel); letztere gibt bei der Hydrolyse gleichfalls Inosit, indem die abgespaltenen Formaldegruppen (CH_2O) sich zu Inosit $(CH_2O)_6$ kondensieren sollen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 120—22. 5/12. [9/10.] 1903. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnik.)



NEUBERG.

Wilhelm Sternberg, *Beiträge zur Physiologie des süßen Geschmackes.* (Vgl. Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1901**. II. 515; C. **1902**. II. 1002.) Kristallisierende d-Mannose hat einen intensiv süßen Geschmack, dem ein anhaltend bitterer folgt. Der bittere Geschmack ist auf eine besondere chemische Konstitution des Körpers zurückzuführen. (Arch. f. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1903**. 538—43. 27/11. 1903. [5/12.* 1902.] Verhandlungen d. physiol. Ges. zu Berlin.)

KRÜGER.

J. Marek, *Über den Milchsaft von Asclepias syriaca L.* (Schluß von S. 105.) Die Ergebnisse seiner vorläufigen Unterss. faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Der Milchsaft, D. zur Blütezeit von Asclepias 1,0278—1,0352, koaguliert beim Erwärmen; sein wss. Teil wird durch Mikroorganismen unter Abscheidung einer weißen käsigen M. zers. Auf Zusatz von viel W. entsteht ebenfalls ein weißer, käsiger Nd., der beim Zusammenpressen eine etwas zähe M. bildet. Im Trockenrückstand des Milchsaftes (ca. 17%) befinden sich ca. 6% in W. l. und ca. 11% in W. unl. Substanzen, die sich aber in Ä. bis auf ca. 1% lösen. Von den restlichen 10% entfallen auf den reinen *Kautschuk* ca. 1,5% u. auf die in sd. 98%ig. A. l. Substanzen ca. 8,3%. Die letzteren bestehen aus 2 Arten von Substanzen, von denen die einen wl. in h., fast unlöslich in k. 95%ig. A., die anderen in k. wie in h. 95%ig. A. zl. sind. Zu den ersteren gehören hauptsächlich 2 Ester, ein *Essigsäure-* und ein *Buttersäureester* der Formeln $C_{30}H_{49} \cdot C_2H_3O_2$ u. $C_{28}H_{45} \cdot C_4H_7O_2$, zu den letzteren vorwiegend Ester der Buttersäure und der Essigsäure (vielleicht auch anderer SS.) der empirischen Formeln $C_{28}H_{46}O_2$, $C_{29}H_{48}O_2$, $C_{24}H_{40}O_2$ (bezw. $C_{25}H_{38}O_2$), event. $C_{20}H_{34}O_2$. Die sich von all diesen Estern ableitenden *Hydroxylderivate* scheinen größtenteils unter sich homolog zu sein, wahrscheinlich handelt es sich nach dem Verhalten gegen HNO_2 und das LIEBERMANNsche Reaktiv dabei um Phenole. Vf. hat von einer Benennung der bisher isolierten Substanzen, z. B. als *Asclepiol* etc. abgesehen, bis ihre Konstitution näher aufgeklärt sein wird. — In einigen Schlußbemerkungen zu der Arbeit betont Vf., daß er meist nur Geräte mit Glasschliffen benutzt hat; bei den Elementaranalysen verwandte Vf. statt des gewöhnlichen CuO *Kupferdrahtnetzrollen*, die etwas federnd in das Rohr geschoben, dann erhitzt und mittels O-Gases oxydiert werden. Dadurch wird eine Deformation des Rohres, wie es bei Anwendung von CuO der Fall ist, vermieden, so daß ein Rohr noch nach 150 Verbrennungen mit demselben sich noch in gutem Zustande befand. Das aus Jenaer Glas bestehende Rohr wurde zu einer etwas nach abwärts gebogenen, ca. 3—4 mm weiten Spitze ausgezogen, die nur ganz lose mit Tressensilber gefüllt wurde. Die durch das Silber von der erhitzten Kupferoxydrolle abgeleitete Wärme genügt zur Entfernung des W. während der Verbrennung, wobei das in eine Rinne von Asbestpapier gelegte Rohr nur bis zur Rotglut, bei gedämpftem Tageslicht betrachtet, erhitzt wurde. Zur Absorption des W. benutzt Vf. ein etwas abgeändertes U-Rohr mit $CaCl_2$- u. H_2SO_4-Füllung, zur Absorption der CO_2 3 untereinander kurz verbundene senkrechte Röhrchen, von denen das erste, der HUGERSHOFFschen Gaswaschflasche mit Flachspirale nachgebildet, mit 10 ccm KOH (2 : 3) gefüllt ist, das zweite Natronkalk u. das dritte mit H_2SO_4 getränkte Bimssteinstücke oder Glaswolle enthält. Der W.- wie der CO_2-Absorptionsapp. sind mit Glashähnen versehen. Die Verbrennungen mußten sehr

langsam geschehen, da sonst leicht in der Verbrennungsröhre Explosionen entstehen, auf die wohl auch die von C. List (Liebigs Ann. **69**. 128) erhaltenen zu niedrigen Werte für das „*Asclepion*“ (allerdings noch ein Gemenge) zurückzuführen sind. Die Bestst. der FF. geschahen in ca. 1 mm weiten Kapillarröhrchen im Rothschen App., die der Molekulargewichte mit dem Beckmannschen Siedeapp. (Modell 1891), die der Esterzahl in der Weise, dafs die betreffende Substanz mit $^1/_2$-n. alkoh. KOH etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht und dann das freie KOH mittels $^1/_2$-n. HCl u. Phenolphtaleïn zurücktitriert wurde. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 449 bis 463. 27/11. [24/7.] 1903. Agram. Chem. Lab. der k. Bau- und Gewerbeschule.)

Roth-Breslau.

G. Fendler, *Zur Kenntnis einiger fetthaltigen Früchte, besw. Samen.* Die Samen von *Aleurites moluccana* enthalten das als Candlenufsöl bekannte Öl. Vf. untersuchte Samen aus dem botanischen Garten zu Viktoria in Kamerun. Die von Nördlinger (Z. anal. Ch. **28**. 183) und Lach (Chem.-Ztg. **14**. 871) beschriebenen Öle scheinen jedoch anderer Abstammung gewesen zu sein. Die Kerne enthielten 3,65% W. u. 64,4% Fett, der getrocknete Extraktionsrückstand 9,7% N = 60,6% Eiweifsstoffe. Das mit Ä. ausgezogene Öl (I.) war hellgelb, von schwach tranartigem Geruch u. kratzendem Geschmack, in abs. A. swl., trocknete in dünner Schicht sehr schnell ein und ähnelte einigermafsen dem Leinöl. Die in Nicaragua wachsende Palme *Acrocamia vinifera* Oerst., Coyol genannt, liefert ein hellgelbes Öl (II.) von angenehmem, mildem Geruch und Geschmack, das schon bei Zimmertemperatur bald reichlich federförmige Kristalle ausscheidet, bei längerem Stehen völlig erstarrt u. dem Kokosfett ähnelt. *Melonenkerne* aus Togo enthielten 5,8% W. und 43,8% Fett. Dieses (III.) ist hellgelb, fast geruchlos, von mildem Geschmack und als Speiseöl brauchbar:

	D^{15}.	E.	F.	Säure-zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meisslsche Zahl	F. der Fettsäuren	E. der Fettsäuren
I.	0,9254	15°	—	0,97	194,8	114,2	1,2	18,0°	15,5°
II.	0,9136	17°	25°	1,69	246,2	25,2	5,0	54,5°	—
III.	—	5,0°	5,5°	4,81	193,3	101,5	—	39,0°	36,0°

(Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 1025—27. 15/11. 1903. Berlin. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) Woy.

Anton Altan, *Das Panna-Rhizom* (*Aspidium Athamanticum*); *eine Studie.* Die Arbeit enthält die Beschreibung der äufseren morphologischen Eigenschaften des Rhizoms und seines inneren Baues. Es enthält bei 8,65% Feuchtigkeit 4,5% Asche. Panna hatte bei der Analyse zu folgenden Resultaten geführt:

Fettes Öl	Harze	Tannin	Farbstoffe	Eiweifs	Stärke	Zellulose u. dgl.	Asche
3,365	8,505	2,75	2,123	1,123	9,956	64,056	8,122%

Das fette Öl besitzt eine D^{15}. 0,917, F. 11,5°, E. 2,3°, ist unl. in A. Das Harz ist von braunroter Farbe und besteht aus 2 Komponenten, von denen der eine in Ä. sich löst; beide sind aber in 95%igem A. l., auch in Aceton und Chlf. Sie lieferten eine Jodzahl = 164, eine Verseifungszahl = 180, eine Aciditätszahl = 145. Wenn die zum Sirup eingedampfte alkoh. Lsg. mit W. gefällt wird, und man den harzigen Nd. in 95% A. wieder aufnimmt, mit Tierkohle entfärbt, darauf eindampft, so erhält man rechteckige Prismen einer gelbroten S., der *Pannasäure*, die ein in A. unl. Ca-Salz und mit Fe_2Cl_6 eine grüne Färbung liefert; H_2SO_4 erteilt der S. eine gelbrote Farbe. Der Elementaranalyse zufolge kommt der Pannasäure die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ zu; sie gibt mit HNO_3 Phtalsäure und Benzoesäure. Das

Pannatannin ist glykosidischer Natur, liefert beim Schmelzen mit KOH Phloroglucin und Protokatechusäure, ist l. in W., A. und h. Glycerin und liefert mit Fe_2Cl_6 einen schwarzgrünlichen Nd. — Die aufgefundenen Farbstoffe setzen sich aus einem gelblichen, in Ä. l., in A. und W. wl., und einem gelbgrünen, in A. und W. l. zusammen. — Die Asche besteht hauptsächlich aus Calciumphosphaten, -oxalaten, -sulfat, Kaliumsulfat und Fe_2O_3. Das alkoh. oder äth. Pannaextrakt ist nicht so wirksam, als das gepulverte Rhizom. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 497—502. 15/11. 1903. Bukarest.) PROSKAUER.

L. Rosenthaler, *Über Bestandteile des unreifen Johannisbrotes.* Kocht man unreife Früchte der Ceratonia siliqua L. mit weinsäurehaltigem A. aus, verdunstet den A. u. erschöpft die wss. Lsg des Rückstandes im Perforator mit Chlf., so erhält man in W., A. und Ä. ll., in Chlf. schwerer l., N-freie Kristalle, welche die Eigenschaften eines Phenolgruppen enthaltenden Körpers besitzen. Wird die mit Chlf. erschöpfte Fl. alkal. gemacht und dann von neuem mit Chlf. extrahiert, so liefert letzteres beim Verdunsten einen Rückstand, der mit einigen Alkaloidreagenzien Ndd. gibt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Arch. der Pharm. **241**. 616. 21/11. 1903. Straßburg i/E. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. C. Julius Mohr, *Gepflückter und am Stamme getrockneter Tabak.* Um zu entscheiden, welchen Unterschied es für ein Tabakblatt ausmacht, ob es vom Stamm getrennt oder am Stamm belassen getrocknet wird, hat Vf. eine Reihe von Unterss. durchgeführt. Nach einer kritischen Beleuchtung der einschlägigen Arbeiten berichtet Vf. ausführlich über seine eigenen Verss., aus denen hervorgeht, daß beim Trocknen des Tabakblattes am Stamm zahlreiche Stoffe in ansehnlicher Menge aus dem Blatt in den Stamm wandern, besonders diejenigen, die für die Samenausbildung und die Ernährung von Knospen und Ausläufern Wert haben. CaO und MgO bleiben fast ganz an Ort u. Stelle, SO_3 wandert in größerer Menge (zu 11%) aus, Cl mit etwa 19%, K_2O mit 20% und P_2O_5 mit rund 40%. Stärke wird gel., Zucker z. T. veratmet, z. T. in den Stamm geführt. In einem langsam am Stamm getrockneten Blatt findet sich weder Stärke, noch Zucker. Von den einzelnen N-Verbb. nehmen alle mit Ausnahme des Nikotins, das fast ganz im Blatt zurückbleibt, mehr oder minder großen Anteil an der Wanderung; besonders stark wandern Amin- und Amid-N aus. Je älter ein Blatt ist, desto leichter gibt es die physiologisch wertvollen Bestandteile ab, außerdem wird die Entleerung der Blätter durch die Nähe von gut sich entwickelnden Ausläufern merklich beeinflußt. Vf. erörtert schließlich die allgemeine Bedeutung dieser Stoffwanderungen bei pflanzlichen Gebilden. (Landw. Ver.-Stat. **59**. 253—92. [September 1902]. Buitenzorg. Lab. d. bot. Gartens f. Unterss. über Delitabak.) MACH.

N. Nedokutschaeff, *Über die Speicherung der Nitrate in den Pflanzen.* Bei Verss. zur Klärung der Beziehungen, die zwischen dem Nitratgehalt des Außenmediums und dem in der Pflanze bestehen, ergab sich, daß die Speicherung des Nitrat-N bei Keimlingen von Helianthus annuus, Cucurbita Pepo, Phaseolus multiflorus und Zea Mays, die in KNOPscher Lsg. mit wechselnden Nitratmengen gezogen wurden, je nach der Pflanzenspecies und der Konzentration der Nährlösung verschieden ist. Je mehr KNO_3 in der Lsg. ist, desto mehr häuft sich der Nitrat-N an, doch nur bis zu einer gewissen, für die einzelnen Pflanzen verschiedene Grenze. Aus den Lsgg. verschiedener Nitrate speichern die Pflanzen ungleiche Mengen. Die Maximalspeicherung ist nur in KNO_3-Lsgg. erreichbar, doch wird die Anhäufung der Nitrate gesteigert, wenn der Lsg. irgendwelche K-Salze zugefügt werden. Die Ansicht STAHLs, daß die Speicherung von der Transpiration abhängt, konnte Vf. bestätigen; sie war in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre wesent-

lich niedriger. Auch etiolierte Keimlinge können nur geringere Mengen Nitrat-N aufnehmen als die am Licht gezogenen. Die aufgespeicherten Nitrate werden für die B. organischer Substanzen verbraucht, sowohl wenn die Pflanzen im Licht, als auch wenn sie im Dunkeln gehalten werden, doch war die Umwandlung in den beleuchteten Pflanzen immer gröfser als in den verdunkelten. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 431—35. 25/11. [28/8.] 1903. Leipzig. Bot. Inst.) MACH.

A. J. Nabokich, *Über die intramolekulare Atmung der höheren Pflanzen.* (Vorläufige Mitteilung.) Aus eingehenden Unterss. über den Verlauf der intramolekularen Atmung bei Samen, die keine vergärbaren Kohlehydrate enthalten, und über die Einw. von nicht vergärbaren Nährstoffen, wie Pepton, Asparagin, organische SS. etc. auf diesen Vorgang, ergab sich, dafs die Art der intramolekularen Atmung vom Nährmedium abhängig ist, u. dafs sich der Hauptsache nach 2 Modifikationen unterscheiden lassen: 1. Die reine alkoh. Gärung der Glucose tritt in Glucosekulturen, sowie auch zum Teil in langfristigen Verss. in Mannit und W. auf. Das Verhältnis von CO_2 : A. entspricht dem theoretischen Wert (100 : 104,5); für die erwähnten 3 Nährlsgg. wurde im Mittel gefunden: 105,5, 103,0 u. 104,4. Es findet auch geringe B. von organischen SS. statt. Nach den Bilanzberechnungen waren in allen Kulturen CO_2 u. A. die wichtigsten flüchtigen Prodd. des Stoffwechsels. Die übrigen flüchtigen Nebenprodd. können höchstens 1—2% des vergorenen Zuckers betragen; in allen Alkoholdestillaten wurden nur Spuren flüchtiger SS. konstatiert. Vom ganzen Verlust an Trockensubstanz betrug das gefundene CO_2 48,1% (theoretisch 48,9%). 2. Die alkoh. Gärung mit Verarbeitung der organischen SS. wurde dann festgestellt, wenn die atmenden Samen durch Mangel an vergärbaren Kohlehydraten gelitten hatten (kurzfristige Kulturen von Pisum ohne künstliche Ernährung mit Zucker). Nach allem macht sich im Anfang der intramolekularen Atmung bei Erbsen eine Art Zuckerhunger bemerkbar, der wahrscheinlich die Hauptursache der Erscheinung ist, dafs zu dieser Zeit organische SS. angegriffen werden. Die Gesamtmenge der SS. nimmt in kurzfristigen Wasserkulturen ab, während der Alkoholkoeffizient erniedrigt wird. Besonders deutlich liefs sich die Verarbeitung der SS. in den Milchsäurekulturen beobachten; fast die Hälfte der vorhandenen S. wurde unter starker Erniedrigung des Alkoholkoeffizienten verarbeitet. Eine Vergärung des A. selbst hält Vf. für ausgeschlossen, wahrscheinlich sind die Samen bei O-Abschlufs zu keiner Ausnutzung des A. fähig. Ob bei der Verarbeitung der organischen SS. dasselbe Enzym wie bei der der Glucose tätig ist, ist nach den bisherigen Unterss. nicht zu entscheiden.

Pepton begünstigt die intramolekulare Atmung sehr stark, wahrscheinlich ist dieser Einfluſs indirekt durch Einw. auf die Enzyme. Es wurde hier eine sehr starke Zunahme an organischen Säuren beobachtet, was weitere Unterss. aufklären sollen. Die Verss. über den Einfluſs des Asparagins lassen noch keine endgültigen Schlüsse zu. Die auffallende Erscheinung, dafs bei Ricinussamen in allen Nährlsgg. sehr niedrige Alkoholkoezffizienten gefunden wurden, will Vf. ebenfalls weiter verfolgen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 467—76. 25/11. [24/10.] 1903. Berlin. Bot. Inst. der Landw. Hochsch.) MACH.

Marie Leschtsch, *Über den Einfluſs des Terpentinöls auf die Verwandlung der Eiweifsstoffe in den Pflanzen.* Nach den vorliegenden, auf Veranlassung von PALLADIN vorgenommenen Unterss. wurde der Prozefs der Eiweifsb. in verwundeten Zwiebeln von Allium Cepa u. A. ascalonium, wenn sie den Dämpfen kleiner Mengen Terpentinöls ausgesetzt wurden, beschleunigt, während gröfsere Dosen des Öls diesen Vorgang verzögerten. Auf ruhende ganze Zwiebeln wirkte Terpentinöl nicht ein. Bei Weizenkeimlingen trat unter dem Einfluſs des Öls eine bemerkbare Hemmung

der Eiweifszers. ein. Sowohl die Zwiebeln als auch die Keimpflänzchen ertragen gut kleine Mengen von Terpentinöl, durch gröfsere Dosen werden sie zum Absterben gebracht. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 425—31. 25/11. [12/8.] 1903. St. Petersburg. Botan. Lab. d. Frauenhochschule.) MACH.

J. Seegen, *Der Prozefs der Zuckerbildung in der Leber.* Übergiefst man je 30 g fein geschnittene Hundeleber mit 20—150 ccm abs. A., so geht die Zuckerbildung in derselben Weise weiter, wie bei an der Luft liegenden Leberstücken, erreicht aber häufig bedeutend höhere Werte. Während an der Luft aufbewahrte Leberstücke nach 3—4 Tagen ihr Zuckermaximum mit 3—4%, selten mit mehr als 4% erreichen, wurde in den unter A. aufbewahrten Leberteilen mehrere Male 7% Zucker, und ziemlich häufig 5% und darüber gefunden. Ferner ergab sich, dafs wenn die Zuckerbildung der an der Luft liegenden Leber nahezu oder völlig abgeschlossen war, dieselbe durch Einlegen in A. wieder angeregt wurde. Der Glykogengehalt der in A. aufbewahrten Leber fällt mit Zunahme des Zuckers, doch gehen beide Werte nicht parallel; häufig findet sich mehr Zucker, als überhaupt aus Glykogen gebildet werden kann. Es ist nicht nur der Leberzucker angewachsen, sondern auch jenes Kohlehydrat, aus welchem bei der Behandlung mit SS. in der Hitze das Zuckerplus entstanden ist. Der unter der Einw. des A. entstandene Zucker ist wie der Leberzucker Traubenzucker. Da die Leberstückchen spätestens nach 24 Stdn. mit A. durchtränkt sind, aber auch nach dieser Zeit die Zuckerbildung weiter geht, so ist dieselbe nicht als Äufserung des Überlebens anzusehen, vielmehr ist sie ein vom Leben der Zelle unabhängiger, rein chemischer Prozefs, dessen Natur noch unbekannt ist. (Arch. f. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1903**. 425—37. 27/11. 1903. Wien.) KRÜGER.

Viktor Henri, *Über Verdauungsfermente bei einigen wirbellosen Tieren.* In der Leberfistel von Octopus vulgaris liefs sich Amylase und Protease nachweisen; dagegen enthielt die Darmschleimhaut weder diese Enzyme, noch Kinase. Arm an Amylase erwiesen sich das Blut, die Speicheldrüse und Nieren. — Bei Sepia officinalis wurden die gleichen Resultate gewonnen; der Sepiapankreassaft wird durch die mitanwesende Kinase aktiv. — Spatangus purpureus verhält sich den vorigen ähnlich. — Salpa africana besitzt Amylase im Ganglion pyloricum, ferner ein sehr schwach Gelatine verflüssigendes Enzym, während andere Enzyme nicht nachzuweisen waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 763—65. [9/11.* 1903.].) PROSKAUER.

J. E. Abelous u. **J. Aloy**, *Über die Existenz einer zugleich oxydierenden und reduzierenden Diastase im tierischen Organismus.* Im Anschlufs an ihre früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1573; C. **1903**. II. 360) untersuchten Vff., ob die damals erhaltenen Ergebnisse von der Ggw. einer oder zweier Diastasen, nämlich einer oxydierenden und einer reduzierenden, verursacht wurden. Sie benutzten hierzu die Einw. von wss. Extrakten der Pferdegalle auf Alkalinitrate, die reduziert werden, u. des Salicylaldehyds, welches oxydiert wird, unter Berücksichtigung des Einflusses der Luft, bezw. des O, der Temperatur und von Stoffen, welche, wie Ammoniumsulfhydrat, Ammoniumsulfocyanid, Nikotin, hemmend auf die Vorgänge wirken. Alle Bedingungen, welche die Oxydation begünstigten oder hemmten, machten sich nach gleicher Richtung hin bei Reduktion durch die Diastase bemerkbar. Man mufs annehmen, dafs es nur eine Diastase ist, welche die beiden Wirkungen hervorruft, so dafs also im Organismus ein „oxydierend-reduzierend" wirkendes Enzym vorhanden sein mufs. Das fragliche Enzym dissociiert die sauerstoffhaltigen Verbb., wirkt demnach wie ein Reduktionsmittel, und indem es den dabei frei gemachten O auf oxydierbare Substanzen überträgt, wirkt es zugleich oxydierend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 885—87. [23/11.* 1903.].) PROSKAUER.

A. Boidin, *Beitrag zur Kenntnis der Amylokoagulase.* Vf. bestätigt, daſs ähnliche Vorgänge wie die von WOLF u. FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 718; C. **1903**. II. 1451) beobachteten, sich auch im Groſsbestriebe bei der Verzuckerung von Stärke mit Mucor β abspielen. Man findet, daſs nach Entw. des Pilzes auf löslicher Stärke die Fl. trübe wird und nach einigen Stunden einen voluminösen Nd. von Stärke absetzt. Diese Fällung schlieſst stets einen Teil des diastatischen Ferments ein. Vf. weist darauf hin, daſs dieser Vorgang prinzipiell verschieden ist von dem von MAQUENNE beobachteten und als Rückverwandlung von Stärkelsgg. bezeichneten Prozeſs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1080—82.) NEUB.

A. J. J. Vandevelde u. **G. Lebouco**, *Neue Untersuchungen über die Katalasereaktion in physiologischen Flüssigkeiten.* Die Theorie von POZZI-ESCOT, daſs Katalase als eine reduzierende Diastase zu betrachten sei, und ihr Auftreten im Harn auf einer Fähigkeit der Nieren, Diastasen abzuscheiden, beruhe, ist zu verwerfen; es geht dies u. a. aus Unterss. von BACH und CHODAT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1756; C. **1903**. II. 253) hervor, welche gezeigt haben, daſs Katalasepräparate existieren, die keinerlei reduzierende Enzyme enthalten. Mit Urin, Blut, Eiter und anderen physiologischen Fll. ausgeführte Verss. haben ergeben, daſs die Katalaserk. (Zers. von H_2O_2 in physiologischen Fll.) durch Blutkörperchen hervorgebracht wird; da sie viel empfindlicher ist als die Guajak-Terpentinrk., so kann sie zum Nachweis von Blutelementen in physiologischen Fll. dienen. Auch für den Nachweis von Blutflecken ist die Rk. verwendbar, da das Ferment, wie diesbezügliche quantitative Verss. ergaben, gegen trockene Hitze sehr widerstandsfähig ist. Bei der Unters. von Harn ist ein positiver Ausfall der Katalaserk. gleichfalls ein Beweis für die Anwesenheit von Blutkörperchen. — Was die Rolle der Katalase im Organismus betrifft, so dürfte die Hypothese von LOEW und BACH die richtige sein: die Katalase hat die Aufgabe, das durch die Atmung gebildete H_2O_2 fortgesetzt zu zers. und so den lebenden Geweben den für starke Oxydationswirkungen erforderlichen O im status nascendi zu liefern. (Handelingen van het zevende Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Gent op 27 Sept. 1903. 6 SS.; Sep. v. Vff.) HENLE.

Stéphane Leduc, *Die elektrische Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers.* Aus seinen Verss. zieht Vf. den Schluſs, daſs die elektrische Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers im allgemeinen mit derjenigen der Haut gleichbedeutend ist, u. daſs sie abhängt von der chem. Zus. der Natur u. Anzahl der Ionen, welche die Haut enthält. Unter den gleichen Bedingungen der Anwendung, wie der Gröſse der Elektroden, der Natur der Ionen und des Stromes, bekommt man stets untereinander gleiche Resultate. Die Messungen der elektrischen Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers, unter gleichen Bedingungen angestellt, sind also vergleichbar und für die Diagnose verwertbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 814—16. [16/11.* 1903.].) PROSKAUER.

Carlo Foà, *Über die Veränderungen des Blutes im Hochgebirge.* I. Mitteilung. Vf. ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: a) Das *Hyperglobulin* tritt nicht bei 1200 m Höhe auf. Auch bei 1800 m beobachtet man nicht ein rasches Ansteigen der roten Körper, sondern erst nach einigen Tagen ist eine Zunahme der Körperchen und des *Hämoglobins* zu bemerken. b) Bei 3000 m Höhe zeigt sich das Hyperglobulin schon 8—9 Stunden nach der Ankunft, eventuell auch noch früher. c) Das Hyperglobulin ist verschieden bei den verschiedenen Individuen. d) Mit der Zunahme der roten Körperchen wächst auch in gleicher Weise das Hämoglobin an. — Diese Folgerung steht im Widerspruch mit den Ergebnissen von KOEPPE, EGGER, JARUTOWSKI u. SCHROEDER. — e) Das Hyperglobulin ist nur peripherisch

und findet sich nicht im Blut, das den starken Arterienstämmen entnommen ist. f) Am 18. Tage des Aufenthaltes in grofsen Höhen bemerkt man eine geringe Zunahme der roten Körperchen und des Hämoglobins auch in den dicken Arterienstämmen. Neben dem alsbald auftretenden Hyperglobulin zeigt sich also auch eine Zunahme an den roten Körperchen, allerdings erst am 18. Tage. g) 36 Stunden nach der Rückkehr in die Ebene kann man das peripherische Hyperglobulin für verschwunden erachten, wenn man auch noch etwas höhere Werte als die normalen beobachtet. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 404—9. 8/11. 1903.)
ROTH-Breslau.

L. Jolly, *Die Oxydation der Glucose im Blute.* Mittels der Chromsäure- und Jodoformrk. konnte Vf. die Ggw. von geringen Mengen A. im Rinderblute nachweisen. Ein zweiter Vers. zeigte ihm zugleich, dafs die Blutkörperchen eine gewisse Menge Glucose in A. und sogar einen Teil des letzteren in Essigsäure umwandeln können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 771—72. [9/11.*1903.].) PROSKAUER.

Lawrow, *Zur Kenntnis der peptischen und tryptischen Verdauung der Eiweifskörper. Bemerkungen zu der Publikation von S. Salaskin u. Katharina Kowalewsky: „Über die Wirkung des reinen Hundemagensaftes auf das Hämoglobin, resp. Globin".* Unter Hinweis auf frühere Arbeiten (Ztschr. f. physiol. Ch. **26**. 513; **33**. 312) betont Vf., dafs er bereits mehrere Jahre vor SALASKIN und KOWALEWSKY das V. kristallinischer Spaltungsprodd. bei protrahierter peptischer Verdauung beobachtet hat. Ferner hat Vf. bereits vor längerer Zeit Unterss. in Angriff genommen, ob ein Unterschied in der Selbstverdauung des Magens bei Ggw. freier HCl und der Wirkung des käuflichen Pepsins einerseits und der Verdauung mit natürlichem Magensaft andererseits besteht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 165—66. 5/12. [2/10.] 1903. Jurjew.)
NEUBERG.

A. Desgrez u. J. Adler, *Beitrag zur Kenntnis der sauren Dyskrasie (Salzsäure).* Der Einfluss von Mineralsäuren auf gewisse Prozesse im Haushalte unseres Organismus läfst sich an der Menge der ausgeschiedenen Hippursäure messen. Man kennt sowohl den diastatischen Ursprung dieser Substanz als auch die Art ihrer Synthese durch Wasserentziehung aus Benzoesäure u. Glykokoll. Verss. an Meerschweinchen, die HCl subkutan erhielten, zeigten nun, dass die Versuchstiere 28 Tage lang 1,67 g Hippursäure pro kg Tier ausschieden, aber nur 0,73 g der S., wenn sie HCl erhalten hatten. Es war also durch Einverleibung von HCl die ausgeschiedene Hippursäuremenge um 57% gesunken. Noch nach 2 Monaten liefs sich dieser herabmindernde Einfluss der HCl nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 818—19. [16/11.* 1903.].)
PROSKAUER.

Paul Pfeil, *Über den Einfluss der Nahrungsaufnahme auf die Ausscheidung der Harnsäure.* Die Arbeit besitzt ein vorwiegend klinisches Interesse, so dafs bezüglich aller Einzelheiten aufs Original verwiesen werden mufs. Im besonderen konstatierte der Vf. folgendes: Der Gesunde stellt sich bei fleischfreier Nahrung in 1—2 Tagen auf das Minimum seiner Harnsäureausscheidung ein. Die Form seiner dreistündigen Harnsäureausscheidung stellt eine gerade Linie der mit einer mehr oder weniger starken Steigung am Morgen. Nach Fleischgenufs erreicht die Harnsäureausscheidung in der Tagesmenge sofort einen ziemlich hohen Wert, und zwar beträgt die Steigerung 0,4—0,5 g Harnsäure pro 340—350 g Fleisch. Diese Steigerung tritt auch nach längerer fleischfreier Periode sogleich am ersten Tage ein. Die Form der Ausscheidungskurve ist auch bei Fleischgenufs individuell unabhängig und charakteristisch. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 1—24. 5/12. [11/9.] 1903. Heidelberg. Lab. d. Kinderklinik.)
NEUBERG.

Franz Soetbeer, *Über den Einfluſs der Nahrungsaufnahme auf die Ausscheidung der Harnsäure bei Arthritis urica.* Vf. fand, daſs der Einfluſs der Nahrungsaufnahme bei Arthritis urica auf die stündliche und tägliche Ausscheidung der Harnsäure von der Norm abweicht. Bei chronischer Gicht hat fleischfreie Kost kleinere Abweichungen von der normalen Form der Ausscheidungskurve, namentlich eine plötzliche Steigerung der Dreistundenwerte, zur Folge. Nach Genuſs von 300 g Fleisch neben der gemischten Nahrung wird die Regelmäſsigkeit der Ausscheidung gestört, auch letztere quantitativ erheblich vermindert. Bei akuter Gicht wird während des Anfalls bei fleischfreier Kost nur eine geringfügige Abweichung von der Norm beobachtet; nur die Morgensteigerung, die man beim Gesunden beobachtet, fehlt meistens im Gichtanfall. Dagegen bleibt nach Genuſs von 300—350 g Fleisch die quantitative Zunahme der Harnsäure im Harn völlig aus, auch die Ausscheidungskurve weist völlige Regellosigkeit auf, die tiefgehende Störungen der Harnsäureausscheidung anzeigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 25—54. 5/12. [11/9.] 1903. Heidelberg. Lab. der Kinderklinik u. Eppendorfer Krankenhaus.) NEUBERG.

Franz Soetbeer, *Ein Stoffwechselversuch bei Gicht.* Gichtkranke u. Gesunde zeigen Differenzen in der Harnsäureausscheidung (s. vorst. Ref.), aber auch andere Harnbestandteile weisen Unterschiede auf. Während Kontrollpersonen 3,5—4,5% NH_3-Stickstoff vom Gesamt-N ausscheiden, ist dieses Verhältnis beim Gichtiker 1—2,2%. Besonders auffallend ist eine Minderausscheidung von 3,5 g Kalium innerhalb zweier Tage gegen die Norm. Vf. fand auch die alte Behauptung bestätigt, daſs Gichtharn saurer als normaler ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 55—61. 5/12. [11/9.] 1903. Heidelberg. Lab. der Kinderklinik.) NEUBERG.

J. Wohlgemuth, *Über die Herkunft der schwefelhaltigen Stoffwechselprodukte im tierischen Organismus. I. Mitteilung.* Vf. stellte fest, daſs Cystin, an Kaninchen verabreicht, eine Vermehrung der Sulfate und des nicht oxydierten Schwefels im Harn bedingt. Die Zunahme des neutralen Schwefels gegenüber dem oxydierten ist so stark, daſs das Verhältnis beider von 1 : 4 der Norm auf 1 : 1,2 sinkt. Die gesteigerte Ausfuhr von neutralem S ist von der Ausscheidung unterschwefligsaurer Salze begleitet.

Die Gültigkeit der durch die Arbeiten von NEUBERG und FRIEDEMANN erkannten Beziehung des Cystins zur Isäthionsäure und dem Taurin hat Vf. experimentell auch für den Tierkörper dartun können, indem der Schwefelgehalt des alkoh. Gallenauszugs u. des wss. Leberextrakts nach Cystinfütterung erheblich zunimmt. Da Cystin bei der Pankreasverdauung des Eiweiſses entsteht, ist hierdurch die Frage nach der Entstehung des Taurins im Organismus gelöst; unentschieden bleibt zunächst, ob auch durch die Wirkung der intrazellulären Fermente Cystin aus Proteïnstoffen abgespalten wird.

Während VON BERGMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 192; C. **1903**. II. 1079) bei Beschäftigung mit demselben Gegenstand fand, daſs der Hund durch Cystinzufuhr nicht ohne weiteres zu einer vermehrten Taurocholsäurebildung befähigt ist, sondern hierzu der Mitwirkung gleichzeitig zugeführter Cholsäure bedarf, ist aus Vfs. Verss. ersichtlich, daſs sich der Pflanzenfresser ganz anders verhält. Möglicherweise bildet aber auch der Hund Taurin, das unverändert oder als Taurocarbaminsäure durch den Harn ausgeschieden wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 81—100. 5/12. [7/10.] 1903. Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) NEUBERG.

Luigi Santi, *Geht bei der Vergiftung durch Barytsalze das Barium in den Urin über, und unter welcher Form wird es absorbiert und eliminiert?* Vf. suchte zu ermitteln, ob und in welchen Verhältnissen das Barium mit dem Urin eliminiert

wird, ferner in welchem Zustande es im Urin und im Blute enthalten ist, u. warum es nicht von den Sulfaten gefällt wird, die sich normalerweise im Blute, im Urin etc. finden. Die Substanzen, die hauptsächlich das Ba im Blute in Lsg. halten, sind vor allem die Bicarbonate und die CO_2. Aber das Blut enthält Barium wohl auch in ungel. Zustande als Sulfat. Im Urin findet sich das Barium in weit geringeren Mengen als im Blute, infolge des Fehlens an Bicarbonaten und infolge der Ggw. gröfserer Mengen von Sulfaten; der Nachweis des Ba liefs sich im Urin nur qualitativ erbringen. Das V. von Ba im Urin ist offenbar vor allem der darin in erheblicheren Mengen sich findenden freien CO_2 zuzuschreiben. Verss. mit Lsgg. von Natriumbicarbonat, Natriumsulfat und freier CO_2 bestätigten die obigen Ergebnisse. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 202—16. 10/11. [Juni.] 1903; Boll. Chim. Farm. **42**. 705 bis 170. Nov. 737—43. Dez. 1903. Bologna. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Lab.)

ROTH-Breslau.

Johannes Frentzel u. **Max Schreuer**, *Verbrennungswärme und physiologischer Nutzwert der Nährstoffe. IV. Die Zusammensetzung und der Energiewert des Fleischkotes.* (Vergl. Arch. f. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1902**. 282; C. **1902**. I. 1409.) Um einen „Normalfleischkot" zu erhalten, d. h. nach PRAUSSNITZ einen Kot, welcher von der Nahrung nichts mehr enthält und fast vollständig von den Darmsäften gebildet wird, wurden an 3 Hunden dem Bedarfe entsprechende Mengen von magerem Pferdefleisch verfüttert und der Kot durch Kieselsäure abgegrenzt. Die Kote vom Hund I. u II. sind als „Normalfleischkote" anzusehen, der vom Hund III., welcher über seinen Bedarf Fleisch frafs und in 5 Tagen mehr als 2 kg zunahm, enthält auf Grund seines Fett-, Stickstoff- u. Aschegehaltes 71,2 Tle. eigentlichen Fleischkot u. 28,8 Tle. nicht resorbiertes Fleisch:

		N	Fett	Asche
Kot I.	bei 50° getrocknet	8,59%	13,18%	19,24%
„ II.		8,85%	11,46%	22,09%
„ III.		10,56%	10,12%	14,14%.

Der normale Fleischkot hat also einen N-Gehalt von 8,59—8,85%, einen Fettgehalt von 11,46—13,18%. Ist demselben unresorbiertes Fleisch beigemengt, so sinkt der Aschen- und Fettgehalt, während der N-Gehalt steigt. Das sogenannte Kotfett mufs bei völliger Resorption des Nahrungsfettes bestehen aus Cholesterin, Lecithin, Cholalsäure, Gallenfetten, flüchtigen Fettsäuren, Skatol und Indol; verweilt der Kot längere Zeit im Darme, so werden sich die Abbauprodd. der Gallensäuren, die Cholalsäure und das Dyslysin neben Cholesterin und Lecithin, im Kotfette finden, deren Gemisch in seiner elementaren Zus. kaum vom Neutralfett abweichen wird. Die Verbrennungswärme des aus Kot I. durch 12-stündige Extraktion mit Ä. gewonnenen Fettes war 9805,6 Kal. für 1 g Fett; nach weiterem 8-tägigen Extrahieren wurde eine geringe Menge Fett mit dem Brennwerte 9196,6 Kal. gewonnen. Der Brennwert des durch 8-tägige Extraktion mit Ä. aus Kot II. gewonnenen Fettes war 9624,7 Kal. Wurden nunmehr beide Portionen des Kotes I. und II. mit salzsaurem A. behandelt und die Extraktion weitere 5 Tage fortgesetzt, so wurde eine geringe Menge einer klebrigen, schwer schm. M. erhalten mit dem Brennwerte 8527 Kal. Da die Hauptmenge des Kotfettes schon in den ersten Stunden in den Ä. übergeht, so dürfte der Brennwert des Mischfettes mit 9550 Kal. richtig angegeben sein, ein Wert, welcher mit dem früher von den Vff. angegebenen Zahlen 9549,5 und 9617,2 Kal. entspricht, die RUBNERsche Zahl 8430 Kal. aber wesentlich übertrifft. Der F. des Gesamtätherextraktes aus Fleischkot ist 42,0 bis 42,5°, während Rinderfleischfett bei 39,5—40° schm. Die Stickstoffmenge im Kotfett betrug 5,65 mg pro 1 g Kotfett und ist auf den Gehalt an Lecithin zurückzuführen. Die elementare Zus. des trockenen Fleischkotes war die folgende:

	C		H		N		C : N	
	aschefrei	fett- und aschefrei	aschefrei	fett- und aschefrei	aschefrei	fett- und aschefrei	aschefrei	fett- und aschefrei
Kot I. . .	55,79	51,75	7,87	7,08	10,64	12,71	5,25	4,07
„ II. . .	56,88	53,50	7,60	6,85	11,36	13,32	5,01	4,02
„ III. . .	54,48	51,54	7,23	6,61	12,30	13,94	4,43	3,70

Da fett- und aschefreies Ochsenfleisch nach den Verss. der Vff. 52,26% C, 7,37% H, 16,22% N enthält, so stellt der fett- und aschefreie Fleischkot eine Substanz dar, welche im C-Gehalte nicht viel vom Fleische abweicht. Das Verhältnis von C : N ist im fett- und aschefreien Trockenfleischkot 4,07, der entsprechende Wert beim Fleische ist 3,2. Enthält demnach der Fleischkot noch unresorbiertes Fleisch beigemengt, so mufs der Faktor C : N zwischen den beiden genannten Zahlen liegen, wie es tatsächlich beim Kote III. mit 3,7 der Fall ist. Der Energiewert des Fleischtrockenkotes war folgender:

	Kot I.	Kot II.	Kot III.
Aschefreier Kot	6490,3 Kal.	6439,1 Kal.	6143,4 Kal.
Fett- und aschefreier Kot	5903,4 „	5911,3 „	5695,0 „

Die Verbrennungswärme für 1 g Fett- und aschefreien Fleischtrockenkot ist demnach mit 5907 Kal., als Mittel von Kot I. und Kot II., festzulegen. Der Verbrennungswert von Kot III., der ja kein reiner Fleischkot ist, liegt mit 5695,5 Kal. wieder in der Mitte zwischen dem Werte für reinen Fleischkot und dem Werte für Fleisch, 5599 Kal. Das Verhältnis von 1 g Kotstickstoff zur Verbrennungswärme seiner Fett- und aschefreien Substanz berechnet sich aus den obigen Zahlen zu 1 : 44,4—46,4 grofsen Kal., im Mittel zu 1 : 45,4 grofsen Kal. (Arch. f. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1903**. 460—79. 27/11. 1903. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule.) Krüger.

Richard Hans Kahn, *Beobachtungen über die Wirkung des Nebennierenextraktes.* Vf. beschreibt die Wirkung des Extraktes aus den Tabletten von Borroughs und Wellcome auf Herz u. Atmung. (Arch. f. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1903**. 522—37. 27/11. 1903. Prag. Physiol. Inst. d. Dtsch. Univ.) Krüger.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Mazé, *Über die Methangärung und das dieselbe hervorrufende Ferment.* Als CH_4 erzeugendes Ferment konnte Vf. eine Art Sarcine isolieren, welche er mit dem Namen „*Pseudosarcine*“ belegt; sie entwickelt CH_4 aus pulverisierten abgestorbenen (Kastanien-) Blättern bei Ggw. von Ammoniumphosphat, K_2CO_3 u. $CaCO_3$. Neben der Pseudosarcine befinden sich in abgestorbenen Blättern gegen Hitze widerstandsfähigere Enzyme, welche CO_2 und H entwickeln, während die Sarcine H nicht freimacht. Erstere erzeugen auch Butter- und Essigsäure, die bei der Einw. der letzteren sich nicht bildet. Die CH_4-Gärer nähren sich von den durch die Buttersäuregärer erzeugten Prodd. In einer Natriumbutyrat enthaltenden Bouillon macht die Pseudosarcine reichliche Mengen von CH_4 frei, auch wenn sie keine Kohlehydrate darin vorfindet. Nach diesen Unterss. und denjenigen von Omeliansky mufs man annehmen, dafs mehrere Mikroben CH_4 zu entwickeln im Stande sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 887—89. [23/11.*] 1903.) Proskauer.

F. Batelli, *Über die vermeintliche alkoholische Gärung durch tierische Gewebe.* In Übereinstimmung mit O. COHNHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 336; C. **1903**. II. 800) gelangt Vf. zu dem Schlufs, dafs die von STOKLASA u. SIMACEK (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 209; C. **1903**. II. 589) beobachtete Zerlegung von Glucose in CO_2 u. A. durch Bakterien bedingt war. Letztere erwiesen sich u. Mkr. als sehr bewegliche Stäbchen oder kettenförmige Kokken, die oft bereits nach 4 Stdn. vor Eintritt der CO_2-Entw. in erheblicher Menge zugegen sind. In allen Fällen, wo durch ausreichenden Zusatz eines Antisepticums ($CHCl_3$, Toluol, NaF, Thymol, Salicylsäure) die Bakterienentw. gehemmt war, fand auch keine Glykolyse statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1079—80. 23/12. 1903. Genf. Physiolog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Oswald Richter, *Reinkulturen von Diatomeen.* Nach verschiedenen Vorverss. gelang die Herst. von Reinkulturen mit Hilfe der KOCH-BEIJERINCKschen Trennungsmethode mit Agar-Agar. Vf. schildert das Verhalten der Reinkulturen der zwei Diatomeen Nitzschia Palea und Navicula minuscula (beide verflüssigen Gelatine und lösen Agar) und teilt aus seinen bisherigen Verss. folgende Resultate mit: 1. Grelles Sonnenlicht schädigt die Kulturen, entfärbt sie und kann ihren Tod bedingen. — 2. SENEBIERsche, mit Leitungswasser gefüllte Glocken liefern ein sehr günstiges Licht. — 3. Die Vegetationsbilder werden durch die Konsistenz des verwendeten Agar wesentlich beeinflufst. — 4. Die Diatomeen erwiesen sich als positiv phototaktisch. — 5. Mg ist für ihr Gedeihen absolut notwendig. Nitzschia Palea bedarf des Ca höchstwahrscheinlich nicht. Sie erträgt in Gelatinekulturen bis 2% NaCl. Starke Alkaleszenz, durch Na_2CO_3 erzeugt, schadet den Diatomeen nicht. Sie vermögen organische Substanzen zu assimilieren. Auf der vom Vf. benutzten Agarnährlsg. gedeihen die Diatomeen ohne organische Zusätze im Dunkeln nicht. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 493—506. 25/11. [29/10.] 1903. Prag. Pflanzenphysiol. Inst. d. Dtsch. Univ.) MACH.

Ludwig Hecke, *Beizversuche gegen Hirsebrand.* In Fortsetzung früherer Verss. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **5**. 933; C. **1902**. II. 813) hat Vf. mit Hilfe von Anbauverss. ermittelt, dafs Cu-Sulfat beim Brand der Kolbenhirse in keiner der bisher als Beizmittel üblichen Formen geeignet ist, eine völlige Entbrandung herbeizuführen, während Formalin sehr viel besser wirkt. Vf. empfiehlt, das Saatgut 5 Min. in einer $^1/_2$%ig. Formalinlsg. (ca. 0,2%ig. Formaldehyd) zu waschen und nach dem Abschöpfen des Obenaufschwimmenden mit reinem W. abzuspülen u. zu trocknen. Auch beim Brand der Rispenhirse wirkt $CuSO_4$ nicht genügend, $^1/_2$%ig. Formalin dagegen ist, in der LINHARDTschen Weise angewendet, imstande, das Saatgut vollkommen zu desinfizieren. Bezüglich der Wirkung des $CuSO_4$ auf Brandsporen hat sich ergeben, dafs bei der Absorption ein Austausch des CuO gegen bisher nicht ermittelte Basen stattfindet, indem CuO von den Sporen aufgespeichert wird, während die Schwefelsäure in Lsg. bleibt; freie H_2SO_4 wird nicht abgeschieden. Längere Beizdauer und höhere Konzentration der Lsgg. bewirkten nur eine geringe Steigerung der absorbierten Cu-Menge, so dafs die langdauernden Saatgutbeizen nicht gerechtfertigt erscheinen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 765—77. Nov. 1903. Wien. Landw.-Bakteriol. u. Pflanzenschutzstation.) MACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. L. Breton, *Ersatz der Bleiweifsanstriche durch Zinkweifsanstriche.* Die Arbeit betrifft weitere Ausführungen früherer Mitteilungen (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1446; C. **1903**. II. 305). Um die Frage der Widerstandsfähigkeit zu

prüfen, wurden verschiedene Farbproben von Bleiweifs, Zinkoxyd und Lithopone, gemischt mit Leinöl oder Terpentinöl und einem Sikkativ, mannigfachen Einflüssen ausgesetzt. Von HCl wird ZnO am schnellsten angegriffen, von HF dagegen Bleiweifs. In völlig trocknem Zustande sind die Farben widerstandsfähig gegen Bzl., Toluol, CS_2, A., nicht aber Ä. Die Einw. von Eau de Javelle und H_2S ist bekannt. Während Bleiweifs der Einw. von Mauersalpeter am besten widersteht, ist es Temperaturänderungen gegenüber am ungünstigsten gestellt, dazu sind Bleiweifsfarben weniger adhärent. Eine mikroskopische Unters. zeigt, dafs, entgegen der gewöhnlichen Annahme, PbO mit Leinöl gröfstenteils nur mechanisch vermischt, nicht chemisch gebunden ist, u. zwar ist diese Mischung weniger homogen als bei ZnO.

Um die Deckkraft zu bestimmen, wurden Verss. der verschiedensten Art (mit wss. Suspensionen, Pulvern u. Ölfarben) angestellt, mit dem Resultat, dafs die Deckkraft des Bleiweifs von der der Lithopone ein wenig, vom ZnO stark übertroffen wird; da jedoch ZnO mit Leinöl weniger leichtfl. Mischungen gibt, mufs es in gröfserer Schichtdicke angewendet werden. — Durch weitere Verss. wurde nachgewiesen, dafs frische Bleiweifsanstriche eine Pb-haltige, gesundheitsschädliche Ausdünstung liefern; der Nachweis von Spuren Pb erfolgte mittels der Verb. $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]^2$, die mit den geringsten Mengen PbO_2 eine blaue Farbe gibt. Vf. kommt zu der Schlufsfolgerung, dafs der Ersatz von Bleifarben durch Zinkfarben lediglich Vorteile biete und darum vom hygienischen wie vom technischen Standpunkt aus wünschenswert sei. (Ann. Chim. Phys. [7] **30**. 554—74. Dez. 1903.)

MITTASCH.

Guido Timeus, *Ernährungshygiene. — Die Milch.* Dieses so wichtige Nahrungsmittel bedarf einer ganz besonderen hygienischen Fürsorge u. Überwachung. Vf. bespricht die Forderungen, die von der Hygiene an die Milchgewinnung, -behandlung, -aufbewahrung, den Milchverkauf etc. zu stellen sind, die Mafsnahmen, die von einzelnen Staaten u. Städten zur Verhütung von Infektionen durch Milch, vorzüglich bei der Kinderernährung, ergriffen werden. Besonders eingehend werden die in dieser Hinsicht wohl mustergültigen Verhältnisse Kopenhagens geschildert. In Triest dagegen ist es um die Milchverhältnisse in hygienischer Hinsicht im allgemeinen noch traurig bestellt. Analysen der letzten 3 Jahre ergaben, dafs 78% der verkauften Milch mehr oder weniger entrahmt waren, dafs einige Proben nur 0,5% Fett enthielten, u. dafs 18% der Milchproben wegen ihrer völlig anormalen Beschaffenheit wegzuwerfen waren. Um derartigen Mifsständen zu begegnen, hat Vf. bereits dem Magistrat von Triest einen Entwurf unterbreitet, den er in seinen Hauptpunkten mitteilt und näher bespricht. Angesichts der besonders ungünstigen Verhältnisse in Triest würde nur eine zentralisierte Verkaufsstelle der Milch die Gewähr für eine sorgsame Überwachung bieten; für Lieferung der Kindermilch u. der Milch für Hospitäler empfiehlt Vf. die Gründung einer städtischen Molkerei. (Sep. vom Vf. 18 SS.; herausgegeben von la Società Triestina d'Igiene. Triest 1903.)

ROTH-Breslau.

Oscar Haenle u. **Alfred Scholz**, *Über die rechtsdrehenden Körper im Tannenhonig.* Vff. haben versucht, das von HÖNIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 641; C. **1902**. II. 668) angegebene Verf. zur Trennung der im Tannenhonig vorliegenden Dextrine nutzbar zu machen. Das sog. „Honigdextrin" der Tannenhonige besteht aus verschiedenen, schwer vergärbaren Körpern; es ist deshalb durch Vergärung des Honigs mit Hefe zu erhalten. Ein Teil dieser Körper ist in 87%ig. A. unl. und aus verd. A. als Bariumverb. fällbar. Das Reduktionsvermögen des „Honigdextrins" gegen FEHLINGsche Lsg. ist sehr gering u. nur etwa ein Drittel des der Maltose. Durch Inversion werden aber etwa 30% in reduzierendes Kohlehydrat verwandelt. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird durch das „Honigdextrin"

stark nach rechts abgelenkt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 1027—31. 15/11. 1903. Strafsburg.) Woy.

A. Nestler, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis. 1. Raphiden im Sabadilla-Samen.* Eine als Gewürznelkenpulver verkaufte Ware erwies sich als gepulverter Läusesamen, Semen Sabadillae. Sie zeigte öfters einzelne Raphiden, wie auch mit Raphiden gefüllte Zellen. Da Vf. in der Literatur über das V. von oxalsaurem Kalk in Sabadillasamen nichts erwähnt gefunden hat, hat Vf. Samen daraufhin untersucht und in der Tat, namentlich in dem braunen Parenchym der schnabelartigen Erweiterung des Samens gröfsere Mengen Raphiden gefunden. — 2. Über *Viridinsäure.* Ein Rohkaffee, der mit einer verd. Sodalsg. abgewaschen worden war, nahm eine schwarze, grauschwarze oder grüne Farbe an, die auf B. von Viridinsäure, einem Oxydationsprod. der Kaffeegerbsäure bei Ggw. von Alkalien zurückzuführen ist. Vf. teilt zugleich folgende neue Rk. mit: Fügt man zu einem Schnitt durch die Rohbohne einen Tropfen konz. HCl hinzu, so tritt anfangs keine Farbenänderung ein, nach etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden erscheint, mikroskopisch betrachtet, der Zellinhalt blau gefärbt, später dunkelblau. Fügt man zu diesem Präparat Glycerin hinzu, so geht jene Färbung zunächst in Bläulichgrün, dann in Graugrün u. endlich in Grau über. — 3. *Macisverfälschungen,* Von den innerhalb 4 Jahren untersuchten Macisproben waren 37 verfälscht. Als Zusätze hatten gedient Bombaymacis, Kukuruzmehl, gepulverte Semmel, gepulverte Zimtrinde. Als Farbstoff war Curcuma u. rotes Sandelholz zugegeben. — 4. *Safranverfälschungen. Eigentümliche Kristalle auf den Safrannarben.* Als Zusätze dienen Saflor und die Zungenblüten der Ringelblume, Eisenocker, Schwerspat (12,9%). Eine Probe enthielt aufser 12,9% Schwerspat noch 27,1% Kalisalpeter und Borax. An den Narben vieler Safranproben beobachtete Vf. bei Unters. unter Öl eigentümliche Kristalle, die vermutlich natürliche Ausschwitzungen des in Safrannarben vorhandenen Zuckers sind. Eine Probe gemahlenen schwarzen *Pfeffers* hatte 20,06% Asche, mit 1,11% Sand und bedeutenden Gehalt an Kochsalz. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 1031—35. 15/11. 1903. Prag. K. K. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel. Dtsch. Univ.) Woy.

M. Greshoff, *Mitteilungen über Javavanille.* Es wird über eine vergleichende Unters. 15 verschiedener Vanillemuster berichtet; anschliefsend folgen Mitteilungen von praktischem Interesse über die Fabrikation der Vanille u. des Vanillins, eine Übersicht über die über Vanille und Vanillin vorliegende Literatur, insbesondere über die Methoden zur Best. des Vanillingehalts, ein Überblick über die Kultur der Vanille auf Java und schliefslich Winke betreffend die Aufbewahrung der Vanille. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 981—99. 21/11. 1903.) Henle.

Richard Otto und **W. Kinzel**, *Beiträge zur Frage nach der Schädlichkeit des unreifen Obstes.* Auf Grund eingehender physiologischer und chemischer Unterss., die sich auf die Einw. unreifer Stachelbeeren und Pflaumen auf den menschlichen Organismus, sowie auf ihre Wirkung bei der Verfütterung an Kaninchen u. Meerschweinchen u. auf die im Verlaufe des Reifungsprozesses stattfindenden Veränderungen in der chemischen Zus. der Früchte erstreckten, gelangen Vff. zu folgenden Ergebnissen: 1. Obwohl ein reichlicher, hastiger Genufs unreifen rohen Obstes bei manchen Personen, besonders Kindern, bisweilen schädlich gewirkt hat, ist diese Schädlichkeit im allgemeinen keine so grofse, wie gewöhnlich angenommen wird. Die Widerstandsfähigkeit des menschlichen Organismus gegen eine etwaige schädliche Einw. ist sehr verschieden und individuell. Unreifes Obst im gekochten Zustande kann durchgängig als so gut wie unschädlich gelten. — 2. Die Schädlichkeit des unreifen rohen Obstes beruht nicht auf einem oder mehreren an und für sich und direkt schädlich wirkenden chemischen Bestandteilen der Früchte. —

3. Eine der Hauptursachen für die zuweilen hervorgerufenen Verdauungsstörungen ist wohl darin zu suchen, dafs im Verein mit dem noch festen und daher schwerer angreifbaren Zellengerüst das Mengenverhältnis der einzelnen chemischen Bestandteile ein anderes und dem Magen ungewohntes ist. — 4. Für die Schädlichkeit kommen jedoch noch andere Faktoren in Betracht. Namentlich ist durch weitere Unterss. zu ermitteln, inwieweit bakteriologische Vorgänge bei den bisher beobachteten Verdauungsstörungen mitgewirkt haben. — 5. Nach den bisherigen Unterss. erscheint es nicht gerechtfertigt, unreifes, rohes Obst vom Markte auszuschliefsen.

In einem Anhang berichten Vff. noch über die Darst. von *Pektin* und *Pektase* aus Mohrrüben und Luzerne und über einige Fütterungsverss. mit gezuckerter Rohpektase an Kaninchen und Meerschweinchen. Gesundheitstörungen wurden hierbei nicht beobachtet, so dafs Vff. folgern, dafs auch der Pektase der Früchte eine schädigende Wirkung auf den Organismus nicht zugeschrieben werden kann; sie dürfte im Gegenteil im Verein mit anderen Enzymen im Stande sein, die Verdaulichkeit der Früchte zu befördern. (Landw. Vers.-Stat. **59**. 217—51. Proskau. Vers.-Stat. des pomolog. Inst.) MACH.

J. Habermann, *Beiträge zur Kenntnis des Cigaretten- und Pfeifenrauches.* In Fortsetzung der früheren Unterss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 1; C. **1903**. I. 53) über die Zus. der Cigarren hat Vf. mit im wesentlichen gleicher Methodik nunmehr Cigaretten u. Pfeifentabak untersucht. Es ergab sich, dafs sich der Aschengehalt der verwendeten österreichischen Regiecigaretten von dem mittleren Aschengehalt der früher untersuchten Cigarren kaum unterscheidet, dagegen fand Vf., dafs der Aschengehalt des Pfeifentabaks wesentlich höher ist, als ihn KISSLING angegeben hat. Cigaretten und Pfeifentabak haben annähernd gleichen Wassergehalt, der geringer als der von Cigarren ist. Der Nikotingehalt der Cigaretten (2,10% bis 3,08%) ist höher als der von Cigarren, der des Rauchtabaks kaum geringer. Hinsichtlich des Gehalts an CO und CO_2 stehen die neuen Untersuchungsobjekte den früheren gleich. Der Nikotingehalt des bei intermittierendem Rauchen entwickelten Dampfes ist bei Cigarettenrauch bedeutend geringer als der der Cigaretten selbst, während der im Cigarettenstumpf verbleibende relativ erheblich höher ist. Der Gehalt an Stickstoffbasen ist im Pfeifenrauch meist gröfser als der Nikotingehalt des Tabaks selbst, er wird jedoch, entsprechend den Erfahrungen der Praxis, durch Länge und Sauberkeit des Pfeifenrohres und Wassersackes beeinflufst. Der Blausäuregehalt des Cigarettenrauches ist gering (0,00235—0,00366%), nur ganz unbedeutend stärker als der vom Cigarrenrauch (0,0019%); im Pfeifenrauch fehlt Cyanwasserstoff überhaupt. Vf. beabsichtigt, seine Unterss. auf die Schwefelverbb. des Tabakrauches auszudehnen. (Ztsch. f. physiol. Ch. **40**. 148—61. 5/12. [17/10.] 1903. Brünn. Lab. f. allgem. u. analyt. Chemie der k. k. technischen Hochschule.) NEUBERG.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Paraganglin* heifst ein Nebennierenpräparat, italienischer Herkunft, welches dem Adrenalin analog wirken soll. — *Caffeol*-Pastillen enthalten das Extrakt der Kaffeeschoten und etwas Äpfelsäure; sie werden als Anregungs- und Erfrischungsmittel verwendet. — *Urocol*-Tabletten enthalten 0,5 g Urol (chinasauren Harnstoff), 0,5 g Milchzucker u. 0,001 g Colchicin-Merck und dienen zur Kupierung akuter Gichtanfälle. — *Eumydrin* ist das als Mydriaticum empfohlene Atropinmethylnitrat (D.R.P. 137622 u. 138443; C. **1903**. I. 110 u. 427). — *Jatrevin* ist ein Kondensationsprod. von Mentholkampfer mit Isobutylphenol, helle, klare Fl. von aromatischem, pfefferminzartigem Geruch,

ll. in A., schwerer in Ä. u. W.; soll zur Behandlung von akuten und chronischen Katarrhen der oberen Luftwege etc. dienen. (Pharm. Zeitung **48**. 934. 18/11. 953. 25/11. 963. 28/11. 1903.) DÜSTERBEHN.

Fritz Netolitzky. *Thee-Cigaretten.* In England wird neuerdings grüner Thee in Form von Cigaretten geraucht. Sie sollen gegen Migräne sehr gut helfen. Vf. hat die beim Rauchen eines grünen Thees gebildeten Verbrennungsprodd. unters. Der Thee hatte nach dem MULDERschen Verf. 1,6% Kaffeïn. Die Menge des Kaffeïns im Rauche unterliegt, da sie einzig und allein von der Art der Verbrennung abhängig ist, ziemlich grofsen Schwankungen, je langsamer u. aufmerksamer geraucht wird, desto besser sind die Ergebnisse. In einem Falle erhielt Vf. im Rauche von den in 25 g Theeblättern vorhandenen 0,4 g Kaffeïn 0,270 g als fast farblose Kristalle wieder. In der Mehrzahl der Fälle jedoch nur etwa $^1/_4$. Ferner spielt bei der Theewirkung das zu 0,9—1% enthaltene äth. Öl eine Rolle. Auch von diesem fand Vf. meist $^1/_4$ im Rauche wieder. In den Rauchgasen waren ferner H_2S, CO_2 u. NH_3 nachweisbar. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 982—85. 1/11. 1903. Innsbruck. Pharmakol. Inst.) WOY.

C. Hartwich, *Beiträge zur Kenntnis der Cocablätter.* Es existieren 3 Formen von Cocablättern, nämlich Blätter von Erythroxylum Coca var. Spruceanum Burck, E. Bolivianum und E. Coca var. novo gratense, von denen die letzte im Handel nicht vorkommt. Der vor einigen Jahren von BURCK vorgenommenen Trennung der E. Bolivianum von E. Coca stimmt Vf. nicht zu. Aufser einer Beschreibung des Aussehens und Baues der Cocablätter, sowie einiger Blätter, mit denen dieselben verwechselt oder verfälscht werden, enthält die Abhandlung auch einige Angaben über den Alkaloidgehalt. Neu sind die Beststt. von PANCHAUD: Truxilloblätter: 0,78%, Javablätter: 1,22%, Cuzkoblätter: 0,91%, Huantablätter: 0,859%, Zeylonblätter: 0,83%. Die beiden ersteren Proben stammen von der Varietät Spruceanum. Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die gehaltreichsten Blätter zur Zeit junge Blätter der Varietät Spruceanum aus Java sind. Es scheint so, als ob letztere Varietät einer Steigerung des Alkaloidgehalts durch sorgfältige Kultur ganz besonders zugänglich ist. (Arch. der Pharm. **241**. 617—30. 21/11. 1903. Zürich. Pharm. Abt. d. Eidg. Polytechnikums.) DÜSTERBEHN.

L. Van Itallie, *Curaçaoaloe.* Anläfslich der beabsichtigten Wiederaufnahme der Curaçaoaloe in die niederländische Pharmakopöe gibt Vf. einen Überblick über die mit dieser Pflanze sich beschäftigende Literatur u. berichtet anschliefsend über einige eigene, mit einem aus Curaçao stammenden Muster Aloesaft angestellte Verss. Derselbe war ursprünglich hellorange gefärbt, fast klar und besafs starken Aloegeruch; der in ihm enthaltene Satz war fast weifs, grofsenteils kristallisiert und in starkem A. fast völlig l. Unter dem Einfluls des Lichts und der Luft wurde die Farbe des Safts dunkler, und gleichzeitig schied sich ein gelber Nd. aus (Aloin + Emodin). Die Rk. des Saftes war sauer, die D. betrug 1,044, der Gehalt an festen Stoffen 12,99%, der Harzgehalt 3,2%. Die Veränderung, welche der Saft im Laufe der Zeit erleidet, macht sich nicht nur durch die Änderung der Farbe bemerklich, sondern auch dadurch, dafs sich aus dem frischen Saft durch Schütteln mit Ä. Aloin abscheiden läfst, aus solchem, der einige Zeit gestanden hat, nicht mehr; auch ist das Verhalten von frischem und altem Saft gegen die BORNTRAEGERsche Rk. verschieden, frischer Saft gibt dieselbe nicht. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 1033 bis 1040. 5/12. 1903.) HENLE.

Agrikulturchemie.

Fr. Bubák, *Krankheiten der Zuckerrübe und des Getreides in Böhmen im Jahre 1902.* Im Berichtsjahre sind im allgemeinen wenig Schädigungen beobachtet worden. An der Rübe wurde Wurzelbrand, die durch Larven der Rübenfliege (Anthomyia conformis) verursachten Schädigungen, Kropf, Rhizoctonia violacea und Uromyces Betae ermittelt. Beim Getreide traten zuweilen in gröfserem Umfange an den Winterkornsaaten die Zwergcikade, am Hafer Rübennematoden, an Gerste Drahtwürmer u. an Weizen die Halmfliege auf. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. in Böhmen. **28**. 80—81. Nov. 1903. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

C. v. Seelhorst u. **W. Freckmann**, *Der Einfluſs des Wassergehaltes des Bodens auf die Ernten und die Ausbildung verschiedener Getreidevarietäten.* Bei Gefäfsverss. mit verschiedenen Varietäten von Sommerweizen, Gerste u. Hafer wurde die Erde, ein guter ausreichend gedüngter Lehmboden, auf 40%, bezw. 55%, 70% und 85% der absoluten Feuchtigkeit gehalten. Die Ergebnisse dieser Verss., die eingehend besprochen werden, können im einzelnen nicht wiedergegeben werden. Die Verss. erweisen, daſs die Ernte u. die Ausbildung der einzelnen Pflanzen mit dem Wassergehalt des Bodens in engem Zusammenhange stehen, und daſs der Einfluſs der Bodenfeuchtigkeit sich auf die einzelnen Varietäten in sehr verschiedener Weise äufsert. (J. f. Landw. **51**. 253—69. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.) MACH.

Otto Lemmermann, *Untersuchungen über den Einfluſs eines verschieden groſsen Bodenvolumens auf den Ertrag und die Zusammensetzung der Pflanzen.* Den aus früheren Verss. (J. f. Landw. **51**. 1) abgeleiteten Schluſs, daſs die durch den Raum bedingten Vegetationsfaktoren unter Ausschluſs der Nährstoffe einen bestimmenden Einfluſs auf die Pflanzenentwicklung besitzen, hat Vf. durch weitere Versuche zu stützen gesucht. Vf. benutzt Töpfe zu 15 und 30 kg Inhalt und verdünnt bei den groſsen Töpfen die in gleicher Weise gedüngten 15 kg Boden durch 15 kg Glassand, der an sich völlig steril war. Aus der viel besseren Entw. der Pflanzen und dem höheren Ertrag der groſsen Töpfe folgert Vf., daſs dies durch Faktoren verursacht werden muſs, die mit der Ernährung nicht zusammenhängen. Jedenfalls ist die Ursache darin zu suchen, daſs das Wurzelsystem in den groſsen Gefäfsen sich freier und ungestörter entwickeln konnte. (J. f. Landw. **51**. 279—85. Jena. Landw. Vers.-Stat. MACH.

B. Sjollema, *Über die Wirkung von Perchlorat im Chilesalpeter.* Die Arbeit wendet sich gegen einen kürzlich in der „Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde en Hygiene" veröffentlichten Artikel von VERWEIJ, in welchem dieser, gestützt auf Wahrnehmungen, welche in einer Dissertation von LAUFFS mitgeteilt sind, die Richtigkeit der Entdeckung SJOLLEMAS, daſs Perchlorat ungünstig auf die Pflanzen einwirkt, bestreitet. Es wird dargelegt, daſs maſsgebende Autoritäten die Verss. von LAUFFS als nicht beweiskräftig bezeichnet haben, u. daſs VERWEIJ in seinem Artikel die erforderliche Sachkenntnis vermissen lasse. (Chemisch Weekblad **1**. 125—29. 5/12. 1903.) HENLE.

A. Verweij, *Über Perchlorat im Chilesalpeter.* Den Ausführungen SJOLLEMAS (vorst. Ref.) gegenüber ist festzustellen, daſs ein Beweis dafür, daſs die von Zeit zu Zeit beobachteten schädlichen Wirkungen des Chilesalpeters auf der Ggw. von Perchlorat beruhen, nicht erbracht ist. Stark perchlorathaltiger Salpeter hat sich häufig als unschädlich erwiesen, während andererseits Düngungen mit Salpeter,

der so gut wie frei von Perchlorat war, zuweilen äufserst nachteilige Folgen gehabt haben. — Übrigens ist die Anwesenheit von Perchlorat im Chilesalpeter schon lange bekannt, und derselbe ist nicht etwa erst von SJOLLEMA entdeckt worden. — Es sei noch darauf hingewiesen, dafs sich in einigen wenigen Fällen *Borsäure* im Salpeter nachweisen liefs. (Chemisch Weekblad **1**. 155—59. 19/12. 1903. Rotterdam.) HENLE.

F. Nobbe u. **L. Richter**, *Über den Einfluſs des im Kulturboden vorhandenen assimilierbaren Stickstoffs auf die Aktion der Knöllchenbakterien.* Die früher gemachte Beobachtung (Landw. Ver.-Stat. **55**. 481; C. **1902**. I. 1417), dafs ein höherer Gehalt des Bodens an N, besonders Nitrat-N, die Assimilationstätigkeit der Knöllchenbakterien beeinträchtigt, wurde durch neue mehrjährige Verss. geprüft. Auch hierbei (Versuchspflanze: Vicia villosa) hat sich in allen Fällen ein sehr namhafter Erfolg einer Impfung mit Reinkulturen, vor allem bei den nicht mit Nitrat-N gedüngten Töpfen ergeben. Wurde der verwendeten Bodenmischung (N-freier Quarzsand und gute Gartenerde) noch Nitrat-N, in Form von Chilesalpeter, zugeführt, so zeigten die geimpften Töpfe zwar auch noch höhere Erträge, doch nahm der Grad der Impfwirkung mit zunehmendem Boden-N ab. (Landw. Vers.-Stat. **59**. 167—74. Tharand. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat.) MACH.

F. Nobbe und **L. Richter**, *Über die Nachwirkung einer Bodenimpfung zu Schmetterlingsblütlern auf andere Kulturgewächse.* Unter Verwendung der Erde, die zu den im vorstehenden Referat erwähnten Verss. gedient hatte, wurde die Nachwirkung der Impfung bei Hafer festzustellen versucht. Die geimpften Gefäfse lieferten auch jetzt wesentlich höhere Erträge als die entsprechenden nichtgeimpften. Doch läfst sich bei einem Vergleich der Mehrerträge an N mit dem N-Gehalt der zurückgebliebenen Wurzelmasse das kräftigere Wachstum des Hafers zwanglos durch den höheren Gehalt der geimpften Töpfe an Wurzel-N erklären; eine direkte Nachwirkung der Knöllchenbakterien auf die Nachfrucht ist nicht abzuleiten. (Landw. Vers.-Stat. **59**. 175—77. Tharand. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat.) MACH.

Alexius von Sigmond, *Beiträge zur Frage des Düngerwertes verschiedener Stickstoffdünger, mit besonderer Rücksicht auf Gründünger und Stallmistdünger.* In mehrjährigen umfangreichen Versuchsreihen hat Vf. die Wirkung verschiedener N-Dünger bei Gerste, Viehkraut, weifsen Senf, Sommerraps und Buchweizen im Vegetationsgefäfsen unter Berücksichtigung der Nachwirkung festzustellen gesucht. Nach diesen Verss., deren Anordnung u. Einzelergebnisse hier nicht wiedergegeben werden können, war der relative Düngewert (der des Salpeter-N = 100 gesetzt) von Ammoniak-N im Mittel = 90, Hornmehl-N = 90, Blutmehl-N = 67, Jauche-N = 62, getrocknetem Schweinedünger-N = 57, jungem Wickendüngungs-N im Herbst untergebracht = 78, Luzerneheudüngungs-N im Herbst = 59, im Frühjahr = 62, verrottetem Stallmist-N im Herbst = 49, im Frühjahr = 42 (27), frischem Stallmist-N im Herbst = 50, im Frühjahr = 41. Im allgemeinen läfst sich sagen, dafs Hornmehl-N ebenso gut gewirkt hat wie Ammoniak-N, dafs Blutmehl-N mit dem Gründünger-N (mittlerer Wert der Gründüngungsarten = 69) zusammenfällt und dafs der Wirkungswert des Stallmist-N (im Mittel = 45) sehr nahe derselbe ist, den PFEIFFER (Landw. Ver.-Stat. **51**. 249; C. **99**. II. 66) gefunden hatte. Die Versuchsergebnisse bestätigen nach Vf. diejenigen von PFEIFFER und stehen mit der Ansicht KÜHNs, dafs die Stallmistwirkung anfangs unterschätzt worden ist, im Einklang. (Landw. Vers.-Stat. **59**. 179—215. Ung.-Altenburg. Vers.-Stat. für Pflanzenbau.) MACH.

G. Delacroix, *Über die Gelbsucht der Runkelrübe, eine Krankheit der Runkelrübe.* Die durch den Bacillus tabificans G. Delacroix hervorgerufene Gelbsucht der

Runkelrübe, die an den unregelmäfsigen, blafsgrünlichen Flecken der Blätter leicht zu erkennen ist und eine Abnahme des Ertrages an Rüben und eine Verringerung des Zuckergehalts der letzteren zur Folge hat, läfst sich durch folgende Vorbeugungsmittel mit Erfolg bekämpfen. — 1. Eine mindestens dreijährige Koppelwirtschaft. — 2. Direktes Eingraben der kranken Blätter. — 3. Aussäen von nur 4 Jahre alten Samen. — 4. Vollständiges Fernhalten der Samenhülsen aus der Nähe der Felder, auf denen Runkelrüben kultiviert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 871 bis 872. [23/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

P. Van der Wielen, *Afrikanische Chinarinde.* Es wird über die verschiedenen Verss. zur Einführung des Chinabaums in Afrika und über die bei diesen Verss. in den verschiedenen Ländern Afrikas erzielten Ergebnisse berichtet. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 1065—74. 12/12. 1903.) HENLE.

G. Fingerling, *Einfluſs von Reizstoffen auf die Milchsekretion.* Vorläufige Mitteilung. Auf Veranlassung von MORGEN hat Vf. die Wirkung von Malzkeimen, Fenchel, Bockshorn und Heudestillat auf die Milchsekretion bei Schaf und Ziege zu ermitteln gesucht, wenn die Stoffe einem an sich möglichst reizlosen Futter, das sich aus Stroh, Strohstoff, Troponabfällen, Stärke und Erdnufsöl zusammensetzte, beigegeben wurden. Durch Zugabe von Heudestillat u. Fenchel wurde die Menge und der Fettgehalt der Milch erhöht, Malzkeime erhöhten nur den Fettgehalt, während Bockshorn so gut wie gar nicht wirkte. Bei Verabreichung von beregnetem Heu wirkten die Reizstoffe in ähnlicher Weise, bei normalem Heu blieben sie jedoch ohne Wirkung. (J. f. Landw. **51**. 287—88. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Přibram und **F. Langer**, *Chemische Untersuchung der Mineralquellen von Dorna-Kandreny in der Bukowina.* Um eine bessere Grundlage zur therapeutischen Bewertung dieser Quellen zu schaffen, haben Vff. dieselben eingehend untersucht, und zwar: I. die Basiliusquelle, Brunnen mit neuer Fassung und Pumpe, II. Alter Brunnen, nahe bei I., III. Brunnen, oberhalb des Badehauses, zu Bädern benutzt, IV. Trinkwasser (Süfswasser) und V. Moorerde, nahe von I. entnommen. I. und II. enthielten minimale Mengen von NH_3, wohl nur infolge zufälliger Verunreinigungen. Die Wässer I., II. und III. färbten sorgfältig hergestelltes empfindliches Lakmuspapier violett (Ggw. von CO_2) u. gaben beim Trocknen des mit dem betreffenden Wasser befeuchteten Papiers im Exsikkator über völlig neutralem $CaCl_2$ alkal. Rk. (Gehalt an Alkalicarbonat). Um Fehlerquellen bei der Best. der Schwefelsäure durch die im Leuchtgas und auch in dem von den Vff. benutzten Wassergas vorhandenen Schwefelverbb. zu vermeiden — beim Abdampfen in offenen Schalen gelangten nach den Vffn. bis 0,01 g H_2SO_4 pro l durch die Verbrennungsgase in das W. —, nahmen Vff. das Abdampfen nach dem Ansäuern mit HCl in hohen Gefäfsen vor, die man zweckmäfsig mit einem V. MEYER-schen Trichter bedeckt, der mit einer Wasserluftpumpe in Verb. steht, wodurch das Abdampfen noch beschleunigt wird. Unter diesen Bedingungen liefs sich selbst beim Abdampfen von 3 l W. keine Spur H_2SO_4 nachweisen. Das Wasser IV. war ein gutes Trinkwasser, das nur minimale Mengen Cl enthielt und bei 180° einen Trockenrückstand von 2,479 Gran auf 10000 Teile ergab, der zu 2,069 Gran aus CaO bestand. Der Moor, ein Pflanzenmoor, in dem u. a. die Reste von Fagus sylvatica erkennbar waren, gab an Bzl. eine wachsartige M. ab, anscheinend ähnlich dem von KRAEMER und SPILKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1212; C. **1902**.

I. 1173) in anderen Mooren aufgefundenen *Algenwachs*. Bei der quantitativen Analyse ergaben die Quellen I.—III., deren Temperatur (—5 bis —7°) im Sommer niedriger war als im Winter (—9°), und die nur minimale Mengen an organischer Substanz enthielten, die in den folgenden Tabellen angeführte Zus. Die Berechnung derselben ist einmal angegeben in der bei den meisten Mineralwässern üblichen Aufteilung von SS. u. Basen, ferner aber noch nach dem Vorgang von VON THAN nach der Anzahl der Äquivalente und Äquivalentprozente, und zwar derart, dafs die Summe der Äquivalentprozente der Metalle für sich und ebenso die der Säurereste je 100 beträgt. Durch Division der Äquivalentzahlen durch die Wertigkeit des betreffenden Elementes oder der Elementengruppe gelangt man zu den „Ionenzahlen"; ihre Wiedergabe hätte aber nur dann einen Wert, wenn man die berechneten Werte durch physikalisch-chemische Unterss. kontrolliert:

In 10 000 Teilen Wasser sind enthalten:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
K_2O	0,0551	0,034	0,021	Al_2O_3	0,0085	0,0046	0,0045
Na_2O	0,0845	0,089	0,0879	Cl	0,0358	0,025	0,0164
CaO	3,9390	2,269	3,285	P_2O_5	0,0013	0,0007	0,0015
MgO	0,1284	0,105	0,1211	SiO_2	0,2845	0,284	0,338
Fe_2O_3	0,1420	0,099	0,156	CO_2 (im ganzen)	—	21,84	32,28
Mn_3O_4	0,0820	0,087	0,0535				

	Äquivalente			Äquivalentprozente		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
K	0,001 17	0,000 72	0,000 44	0,748	0,764	0,338
Na	0,002 72	0,002 87	0,002 83	1,738	3,037	2,149
$^1/_2$Ca	0,140 35	0,080 85	0,117 11	89,807	85,650	88,926
$^1/_2$Mg	0,006 34	0,005 20	0,006 00	4,059	5,507	4,556
$^1/_2$Fe[1]	0,003 55	0,002 48	0,003 91	2,275	2,626	2,966
$^1/_2$Mn	0,002 15	0,002 28	0,001 40	0,375	2,410	1,064
	0,156 28	0,094 40	0,131 69	99,002	99,994	99,999
$^1/_3$Al	0,000 50	0,000 27	0,000 26	0,319	0,286	0,201
Cl	0,001 01	0,000 70	0,000 46	0,646	0,747	0,351
$^1/_2PO_4$	0,000 06	0,000 03	0,000 06	0,035	0,031	0,048
HCO_3	0,155 23	0,093 65	0,131 17	99,309	99,220	99,600
	0,156 30	0,094 38	0,131 69	99,990	99,998	99,999
CO_2 (frei)	—	0,040 27	0,602 46	—	420,650	457,457
SiO_2	0,004 71	0,004 70	0,005 59	3,004	4,983	4,249

[1]) Fe entspricht in den Äquivalententabellen der Gesamtmenge von FeO + Fe_2O_3. Al und SiO_2 sind nicht in die Äquivalentensumme einbezogen, sondern nur im Prozentverhältnis zu dieser Summe angegeben.

Nach diesen Analysenzahlen gehören die 3 Quellen von Dorna-Kandreny in die Kategorie der alkalischerdigen Eisensäuerlinge und ähneln im allgemeinen der Ludwigsquelle in Pojana-Negri. Vff. vergleichen sie näher mit dieser u. den Quellen von Dorna-Watra. (Jahrbuch des Bukowiner Landesmuseums pro 1903. 24 SS. [Juni 1903.] Czernowitz; Sep. von den Vff.) ROTH-Breslau.

Richard Přibram, *Chemische Untersuchung der Arsenquelle zu Dorna-Sara in Rumänien.* Vf. teilt die zur Zeit wenig bekannt gewordene Unters. dieser Quelle, die in der Nähe des Badeortes Dorna-Watra gelegen ist und jetzt den Namen

Carmen-Sylvaquelle führt, aus dem Jahre 1883 mit. Die Quelle, D^{16}. 1,001516, enthielt damals:

a) berechnet auf 10000 Teile.				b) ber. in Äquivalent-% nach v. THAN.			
Na_2O	2,9098	SO_3	0,0630	Na	50,859	Cl	6,280
K_2O	0,1229	P_2O_5	0,0061	K	1,414	$^1/_2SO_4$	0,854
Li_2O	0,0016	As_2O_5	0,0177	Li	0,057	$^1/_2SiO_3$	10,689
MgO	0,2325	SiO_2	0,5952	$^1/_2$Mg	6,290	$^1/_2AsO_3$	0,291
CaO	2,0276	CO_2 (ge-		$^1/_2$Ca	39,209	$^1/_2PO_4$	0,140
FeO	0,1203	bunden)	3,2946	$^1/_2$Fe	1,815	HCO_3	81,747
Al_2O_3	0,0112	Gesamt-		$^1/_3$Al	0,357		100,001
Cl	0,4105	rückst.	9,4755		100,001	CO_2 frei	231,07

Die Quelle ist danach ein alkal. Arsenwasser, das im Zustand der direkten Ausströmung aus der Erde Eisencarbonat enthält, das an der Luft zum grofsen Teil mit arseniger S. ausgeschieden wird. Ein solcher Absatz bildet sich auch in nicht sorgfältig verschlossenen Flaschen, wurde ferner auch in dem Brunnen selbst und in der Umgebung der Quelle vorgefunden und von **J. Stingl** analysiert. Danach scheiden sich Arsen und Eisen schon in der Quelle teilweise ab. Unter den bisher bekannten Arsenquellen (etwa 80) würde die Quelle Dorna-Sara die achte Stelle hinsichtlich des Arsengehaltes einnehmen und wäre den Quellen von Plombière und Vichy voranzustellen. Vf. gedenkt noch eine erneute Unters. der Quelle vorzunehmen. (Jahrbuch des Bukowiner Landesmuseums pro 1903. 7 SS. Czernowitz; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

Analytische Chemie.

E. S. Shepherd, *Apparat zur elektrolytischen Bestimmung von Metallen.* Es wird eine Anlage beschrieben und abgebildet, welche gestattet, gleichzeitig eine Anzahl Elektrolysen mit Anwendung rotierender Kathoden auszuführen. Statt eines Pt-Tiegels, wie GOOCH u. MEDWAY (Am. J. Science, SILLIMAN **15**. 320; C. **1903**. I. 1372), benutzte Vf. hierzu eine gewöhnliche Scheibenelektrode, die zusammen mit einem starken Pt-Draht als Anode in ein Becherglas taucht. Die Kathode ist direkt in den Rahmen des Motors eingesetzt, durch welchen die Zuleitung erfolgt. In die Leitung werden passende Rheostaten oder Glühlampenwiderstände eingeschaltet. Bestst. von Cu (aus Chalcopyrit) u. Zn (aus Blende) waren in ca. $^1/_2$ Stde. beendigt. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 568—70. Nov. [August] 1903. Cornell Univ.) MITTASCH.

Julius Stieglitz, *Theorie der Indikatoren.* Bei dieser Theorie sind zwei Fragen zu unterscheiden: 1. nach der Ursache des Farbumschlages, 2. nach der Ursache der verschiedenen Empfindlichkeit der Indikatoren. Bezüglich 1. erklärt Vf., dafs die OSTWALDsche „Ionisationstheorie" unhaltbar sei, während bezüglich 2. dieselbe mit nur geringen Änderungen gelte. Nach der Ionisationstheorie stehen Farbänderung und Änderung des Dissociationszustandes in direktem ursächlichem Zusammenhang, während nach der chromophoren Theorie die eigentliche Ursache der Farbänderung eine Änderung der Konstitution des Indikators ist. BERNTHSEN hat gezeigt, dafs *Phenolphtalein* im farblosen Zustande die Zus. eines Laktons hat (Formel I), während seine roten Salze Verbb. einer Carboxylsäure von

I. $O\underbrace{COC_6H_4\cdot C(C_6H_4OH)_2}$. II. $(MOOC\cdot C_6H_4)(HOC_6H_4)C:C_6H_4:O$.

der Formel II sind; die Farbe ist durch den chromophoren chinoiden Komplex

(: C_6H_4 : O) bedingt u. existiert nicht nur in Lsg., sondern auch im festen Zustande (Ag-Salz).

Daſs die Auffassung von BERNTHSEN zutrifft, wird durch Unterss. von NIETZKI u. BURCKHART erwiesen, die nicht ionisierte, gefärbte Ester von Tetrabromphenolphtaleïn mit chinoiden Molekülen u. hiermit isomere farblose Laktoidester hergestellt haben. Das Phenolphtaleïn unterscheidet sich von dem ähnliche Isomerie zeigenden Pararosanilin nur dadurch, daſs die Geschwindigkeit der durch bestimmte Bedingungen herbeigeführten Umwandlung eine bedeutend gröſsere ist.

Bezüglich des zweifarbigen *Methylorange* ist es höchstwahrscheinlich, daſs in alkal. Lsg. gelbe Salze mit der Azogruppe existieren (Formel III), während in saurer Lsg. rote Salze von chinoider Zus. (Formel IV) vorliegen; die Farbänderung kommt durch eine Änderung des chromophoren Komplexes zu Stande, wie dies für das analoge Hydroxyazobenzol von HANTZSCH nachgewiesen worden ist.

III. $HO_3SC_6H_4N : NC_6H_4N(CH_3)_2$. IV. $O_3SC_6H_4NH \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3)_2$.

Daſs die Farbänderung der Indikatoren doch mit einer Änderung der Ionisation verbunden ist, rührt daher, daſs viele organische SS. (und das gleiche gilt für Basen) in der Form freier SS. äuſserst unbeständig sind (z. B. Isonitrophenylmethan) und darum in tautomere, nicht ionisierte Verbb. übergehen, während ihre Salze beständig sind; damit eine solche Substanz als Indikator brauchbar sei, ist nur notwendig, daſs die Umwandlung augenblicklich erfolgt, und die (eventuell durch $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen beschleunigte) Isomerisation eine chromophore Gruppe betrifft. In einer wss. Lsg. von Phenolphtaleïn befinden sich die laktoide und die chinoide Form im Gleichgewicht. mit sehr starkem Überwiegen der ersteren; die vorhandene Spur chinoider S. ist ionisiert. Durch Zufügung von Alkali werden $H^{\cdot}$-Ionen gebunden, das Gleichgewicht gestört, u. es müssen immer mehr chinoide (dissociierte) Moleküle entstehen; der Farbumschlag kommt also durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der chinoiden Form zu Stande.

Die Ausführungen OSTWALDs über die verschiedene Empfindlichkeit der Indikatoren behalten auch bei dieser abweichenden Auffassung über die Ursache der Farbänderung ihre Geltung, mit dem einzigen Unterschied, daſs z. B. im Falle des Phenolphtaleïns in der endgültigen Gleichgewichtsgleichung die Konstante K das Prod. der wirklichen Dissociationskonstante der chinoiden S. mit der Stabilitätskonstante der beiden tautomeren Formen ist. Analog verhält es sich mit dem Methylorange (d. h. seinem Na-Salz), das in der roten chinoiden Form eine sehr schwache Base ist und mit starken SS. Salze der gelben Form bildet. — Die beiden wichtigsten Indikatoren verdanken also ihre Wirksamkeit dem Umstande, daſs sie in ihrer chinoiden Form eine sehr schwache (u. darum unstabile) S., bezw. Base sind. Daſs Phenolphtaleïn zur Titration schwacher Basen wie Methylorange schwacher SS. ungeeignet ist, beruht, wie Vf. näher ausführt, wesentlich auf der starken Beeinflussung der Ionisierung schwacher SS., bezw. Basen durch ihre Neutralsalze. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1112—27. Nov. [10/8.] 1903. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) MITTASCH.

L. Rosenthaler, *Über eine spontane Veränderung der Fehlingschen Lösung.* Erhitzt man frisch bereitete FEHLINGsche Lsg. unmittelbar nach dem Zusammenmischen der Kupfersulfat- und Seignettesalzlsg. und fügt dann tropfenweise HCl bis zum Eintreten der sauren Rk. zu, so bemerkt man keine anderen Erscheinungen, als die durch die Veränderung der Rk. bedingten. Stellt man dann durch Zusatz von Natronlauge die alkal. Rk. wieder her, so nimmt die Fl. wieder das ursprüngliche Aussehen an. Wiederholt man den Vers. eine Stunde später, so beobachtet man folgendes: Nach Zusatz einiger Tropfen HCl entsteht — die Fl. muſs jedoch

noch alkal. sein — ein Nd. von Kupferoxydul, der sich auf weiteren Zusatz von HCl wieder löst. Erhitzt man die saure Lsg. unter Zusatz eines Überschusses von Natronlauge, so fällt das Cu_2O von neuem aus. Ältere Lsgg. zeigen dasselbe Verhalten in erhöhtem Maſse. Andererseits ist bekannt, daſs FEHLINGsche Lsg. bei der Aufbewahrung sich spontan verändert; sie kann einen Bodensatz von Cu_2O bilden oder wenigstens beim Erhitzen unter Abscheidung von Cu_2O sich teilweise zers. Beide Erscheinungen dürften wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein, die auch die Rk. mit HCl bedingt. Auch H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, organische SS., wie Milchsäure u. Essigsäure, u. saure Salze, z. B. saures phosphorsaures Kalium, veranlassen ebenfalls die Kupferoxydulb. — Gleichzeitig mit dem Cu_2O entsteht als Oxydationsprod. in der alkal. FEHLINGschen Lsg. *Dioxyweinsäure*, die beim Ansäuern und Erhitzen der Lsg. unter Abspaltung von CO_2 und W. in Tartronsäure übergeht. Eine mit dioxyweinsaurem Na versetzte, frisch bereitete FEHLINGsche Lsg. scheidet wie eine ältere Lsg. ebenfalls beim Erhitzen etwas Cu_2O ab, vor allem, wenn etwas HCl zugesetzt wird. Als weiteres Oxydationsprod. war in $^1/_4$ u. $^1/_2$ Jahre alten Lsgg. Ameisensäure nachzuweisen, dagegen erwies sich eine über ein Jahr alte Lsg. als frei von diesem Prod., woraus gefolgert werden könnte, daſs auch Formiate durch die alkal. Kupferlsg. langsam weiter oxydiert werden.

Als praktische Folgerung ergibt sich aus diesen Beobachtungen die Regel, wenn möglich, nur ganz frisch bereitete FEHLINGsche Lsg. zur Unters. auf reduzierende Substanzen zu verwenden. — Setzt man nicht zu schwach sauren Harn zu einer nicht frisch bereiteten FEHLINGschen Lsg., so reicht die S. des Harnes nicht aus, die Kupferlsg. zu zers. Verfährt man aber umgekehrt und setzt die FEHLINGsche Lsg. zum h. sauren Harn, so beobachtet man eine geringe Abscheidung von Cu_2O, auch wenn gar keine reduzierenden Substanzen im Harn vorhanden sind. Es wird sich um so mehr Cu_2O bilden können, je saurer der Harn, und je älter die FEHLINGsche Lsg. ist. (Arch. der Pharm. **241**. 589—92. 21/11. 1903. Straſsburg i/E. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Chesneau, *Mikroskopische Untersuchung der prähistorischen Bronzen der Charente.* Kürzlich hat Vf. gezeigt, daſs durch eine genaue Best. der in den alten Bronzen in Spuren enthaltenen Bestandteile die Möglichkeit gegeben ist, zu entscheiden, ob die Metalle der Bronzen der gleichen Zeit oder verschiedenen Perioden entstammen (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 653; C. **1903**. II. 1298). Nunmehr hat Vf. seine Arbeiten auf diesem Gebiete durch eine mkr. Unters. der Legierungen vervollständigt, durch die bis zu einem gewissen Punkte die Herstellungsweise der Bronzegegenstände festgestellt werden kann. Untersucht wurde die l. c. erwähnte, mit einer Tülle versehene Axt aus der Höhle von Venat und eine zweite, gestielte Axt, die 1896 in der Höhle von Biarge, Gemeinde Chassiecq, gefunden worden ist (Analyse: 84,87% Cu, 13,57% Sn, 0,42% Pb, 0,05% Fe, 0,46% Ni, 0,27% S, 0,28% As, 0,005% P). Die Äxte mit Stielen gelten für Prodd. der älteren, die mit Tüllen für solche der jüngeren Bronzezeit. Die Unterss., die durch zwei Abbildungen erläutert werden, ergaben, daſs wenigstens in der Gegend der Charente in der ersten Bronzezeit die Gegenstände so benutzt wurden, wie sie aus der Schmelze kamen, während in der späteren Zeit die Schmelzer die Stücke nach Entfernung der Form abwechselnd hoch erhitzten u. hämmerten, um sie zu härten. C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 930—32. [30/11.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

H. Baubigny u. **P. Rivals**, *Trennung des Jods in den Alkalihaloidsalzen zusammen mit Brom und Chlor durch seine Überführung in Jodsäure und Darstellungsweise von reinem Jod.* Das kürzlich von den Vff. angegebene Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 753; C. **1903**. II. 1473) gibt zwar genaue Resultate, besitzt aber

den kleinen Nachteil, daſs für die spätere Trennung von Brom u. Chlor das Flüssigkeitsvolumen zu groſs wird u. durch Abdampfen verringert werden muſs. Dadurch, daſs sie zunächst das Jod zu Jodsäure oxydierten u. dann nacheinander das Brom und Chlor in Freiheit setzten u. überdestillierten, vermieden Vff. die erwähnte Unbequemlichkeit. Man beginnt damit, die Salzlsg. mit 0,5—1 g Soda alkal. zu machen, u. setzt dann nach u. nach so viel von einer h. konz. $KMnO_4$-Lsg. zu, bis die Rosafärbung der Fl. nicht mehr verschwindet. In diesem Augenblick ist das gesamte Jod unter Abscheidung von $2MnO_2 \cdot H_2O$ in Jodat übergegangen. Man gibt nun die nötige Menge W. u. $KMnO_4$ hinzu, um die gewünschte Konzentration zu erreichen (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 527 u. 607; C. **97**. II. 1035 und 1156), versetzt, nachdem das $KMnO_4$ gelöst ist, in der Kälte mit Kupfersulfat, verschlieſst den App., legt die mit Alkali u. Sulfit beschickte Vorlage vor, unterstützt die Auflösung des Kupfersulfats durch einen schwachen Luftstrom, erhitzt auf dem Wasserbade u. destilliert das Brom ab. Nach Beendigung dieser Operation wechselt man die Vorlage, setzt k., mit dem gleichen Volumen W. verd. H_2SO_4 zu und treibt das Chlor über. Das in Form von Jodat im Kolben zurückgebliebene Jod wird in üblicher Weise durch SO_2 zu Jodid reduziert u. dann als AgJ bestimmt. Wenn mit dem Jod zusammen nur Brom oder Chlor allein zugegen ist, so kann man die Trennung dadurch bewirken, daſs man die jodsaure Lsg. mit einem Gemisch von $KMnO_4$ und H_2SO_4 behandelt.

In neutraler Lsg. werden die Jodate bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller in der Siedehitze durch die Alkalisulfite reduziert. Man neutralisiert die Fl. nach Entfernung des Br und Cl durch NaOH oder KOH, kocht sie einige Stunden lang mit einem Überschuſs von neutralem Natriumsulfit, behandelt die Fl. nach beendigter Reduktion mit $Ba(NO_3)_2$, filtriert und entfernt den Überschuſs an letzterem durch etwas verd. H_2SO_4. Reduziert man nur $^5/_6$ der ursprünglichen Jodatlsg. u. zerstört das überschüssige $KMnO_4$ in dem letzten Sechstel durch A. oder Ä., so kann man durch Vermischen der beiden Fll. in der Kälte das gesamte Jod gemäſs der Gleichung: $HJO_3 + 5HJ = 3H_2O + 6J$ in Freiheit setzen. Das so gewonnene Jod ist absolut frei von Br, Cl u. Jodcyan. — Die Bromate verhalten sich Alkalisulfit gegenüber wie die Jodate, während die Chlorate in neutraler oder alkal. Lsg. selbst bei 100° nicht reduziert werden. Dieses Verhalten der beiden Halogensäuren haben Vff. zur Best. der Chlorate in Ggw. von Jodaten und Bromaten benutzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 927—29. [30/11.* 1903].) DÜSTERBEHN.

Enrico Rimini, *Über die Bestimmung des Hydrazins und seiner Derivate.* Läſst man in einem SCHULTZE-TIEMANNschen App. bekannte Mengen von Hydrazinsulfat mit einer Sublimatlsg. kochen und bringt nach völliger Vertreibung der Luft etwas konz. Alkali in den App., so entwickelt sich eine dem angewandten Hydrazin entsprechende Menge Stickstoff, d. h. das ganze Hydrazin wird zers. gemäſs der Gleichung:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 6KOH + 2HgCl_2 = K_2SO_4 + 4KCl + 2Hg + N_2 + 6H_2O.$$

Bei der Best. des *Hydrazins* nach dieser Methode empfiehlt es sich, das Gemisch der betreffenden Salze mit einer mit HCl z. B. angesäuerten $HgCl_2$-Lsg. zu kochen. *Semicarbazide* werden durch die S. hydrolysiert, so daſs ihre Best. auch nach dieser Methode gemäſs den Gleichungen:

$$H_2N \cdot CO \cdot HN \cdot NH_2HCl + H_2O + 2HCl = N_2H_4(HCl)_2 + NH_4Cl + CO_2,$$
$$N_2H_4(HCl)_2 + 6KOH + 2HgCl_2 = 6KCl + 2Hg + N_2 + 6H_2O$$

gelingt. *Semicarbazone* werden durch die verd. Mineralsäuren gespalten in das entsprechende Keton oder den entsprechenden Aldehyd u. in das Semicarbazidsalz, das dann wie oben sich weiter zers. Auſser *Hydrazinsulfat* und *Semicarbazidchlor-*

hydrat hat Vf. nach dieser Methode genau in *Semicarbazonen* des *Menthons*, *Fenchons* und *Tanacetons* den Gehalt an Hydrazinstickstoff ermitteln können. Wendet man jedoch bei diesen Bestst. anstatt eines Überschusses an $HgCl_2$ einen solchen von Hydrazin oder Semicarbazid an, so wird das ganze $HgCl_2$ zu metallischem Hg reduziert, so daſs sich diese Methode auch zur Best. von *Sublimat* bei ihrer Einfachheit eignet, zumal sie auch bei Gemischen, die vorwiegend aus Alkalisalzen bestehen, anwendbar ist, ein Fall, bei dem bekanntlich die alkalimetrische Best. der Hg-Salze nicht mehr zuverlässig ist. Handelt es sich um verd. Lsgg. von $HgCl_2$ (weniger als 1%), so führt man die Best. genau wie beim Hydrazin, aber mit Überschuſs des letzteren, im SCHULTZE-TIEMANNschen App. in der Wärme aus. Bei konz. Lsgg. oder bei gepulvertem Salz empfiehlt es sich dagegen, direkt in der Kälte mit dem Azotometer von LUNGE oder von KNOP-WAGNER zu arbeiten und das Volumen der vom entwickelten N vertriebenen Luft zu messen; in die äuſsere Abteilung des App. bringt man die Lsgg. der Hg- u. N_2H_4-Salze, in die innere die konz. Alkalilsg. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 376—81. 8/11. 1903. Rom. Chem. Ges.-Amt.) ROTH-Breslau.

G. Denigès, *Qualitative und quantitative Bestimmung geringer Mengen von Antimon bei Gegenwart gröſserer Mengen Arsen.* 1. Pt-Sn-Methode. Bei Anwendung eines kleinen Pt-Tiegels, dessen Boden ein Sn-Stab berührt, läſst sich an der Braunfärbung des Tiegels noch 0,002 mg Sb in Ggw. der 125fachen Menge As nachweisen; auch quantitative Bestst. durch Vergleich des Farbtons sind ausführbar. — 2. Ag-Sn-Methode. Die Rk. ist hier noch empfindlicher und rascher. — 3. Cs-Salz-Methode. 1 g KJ u. 3 g CsCl in 10 ccm W. aufgel., 1 Tropfen 10%ig. NH_3 hinzu, die Mischung in Tropfen zu einer 25%ig. HCl oder (besser) 10%ig. H_2SO_4 gegeben. Enthält diese S. mindestens 2 mg Sb pro ccm, so entsteht sofort ein roter Nd. des hexagonal kristallisierenden Doppeljodids. Je ein Tropfen beider Lsgg. auf einem Glasstreifen zusammengebracht, genügt zur Herbeiführung der Rk. Bei Ggw. von As (bis zu 500facher Menge) kann noch 0,01 mg Sb nachgewiesen werden. Das Verf. eignet sich gut zur Unters. des MARSHschen Fleckes, der in wenig HNO_3 gel. wird, worauf man zur Trockne verdampft und mit H_2SO_4 anfeuchtet. Um die Ausscheidung von J bei höherer As-Konzentration zu vermeiden, fügt man nachträglich etwas SO_2 hinzu. (Chem. News **88**. 261—66. 27/11. 1903; nach Bulletin de la Société de Pharm. de Bordeaux. Jan. 1903.) MITTASCH.

J. Bougault, *Über Kermes.* Vf. schlieſst aus seinen Unterss., daſs die von manchen behauptete Ggw. von Sb_2O_3 im Kermes mehr und mehr zweifelhaft geworden ist, da keine analytische Tatsache dafür spricht. Natürlicher ist es, wegen der Unlöslichkeit des Sb_2O_3 in Na_2CO_3-Lsg. und seiner Oxydation in alkal. Lsg., daran zu denken, daſs Kermes dieses Oxyd überhaupt nicht enthält, es ist aber schwer, den absoluten Beweis dafür zu führen. — Ein Gemenge von Natriumpyroantimoniat mit Sb_2S_3 verhält sich wie Kermes gegenüber der Weinsäure und verd. HCl. Das Verhalten des Kermes zu konz. HCl, die Best. des Gesamtantimongehaltes in Sb_2S_3 läſst es als wahrscheinlich gelten, daſs das Pyroantimoniat ein Hauptbestandteil des Kermes sein muſs. Das Natriummonosulfid l. sehr leicht Sb_2S_3 und Sb_2O_3 auf, während es Pyroantimoniat nicht merklich l. Behandelt man Kermes mit der zu seiner Entfärbung erforderlichen Menge Na_2S, so hinterbleibt ein kristallisierter Rückstand, der aus Natriumpyroantimoniat besteht. Man kann wohl diese Rk. anwenden, um das Sb_2S_3- und $Na_2H_2Sb_2O_7$-Gemenge annähernd im Kermes festzustellen; hierfür bestimmt man aber am besten einmal das ganze Sb und berechnet es als Sulfid, alsdann das als Sb_2S_3 vorhandene Sb u. berechnet aus der Differenz beider Bestimmungen das Pyroantimoniat. Für die Best. des ge-

samten Sb-Gehaltes kann man die Titration mit Jod verwenden. Man l. Kermes in konz. HCl, verjagt den H_2S, verdünnt mit Weinsäurelsg., alkalisiert mit Na_2CO_3 u. titriert mit Jod, wobei 1 Mol. Sb_2O_3 2 Mol. Jod erfordert. Das in Form des Sulfids im Kermes enthaltene Sb läfst sich durch ein Verf. bestimmen, welches auf dem Verhalten des Pyroantimoniats zu Sb_2S_3 in Ggw. von HCl beruht. Man findet im Kermes des Handels den Gehalt an Pyroantimoniat um so höher, je länger das Erhitzen des Kermes unter Luftzutritt bei seiner Darst. fortgesetzt worden war. So schwankte bei den vom Vf. untersuchten Proben die Menge an Pyroantimoniat je nach ihrer Bereitungsweise zwischen 1,2—35%. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 509—13. 13/11. u. 545—53. 1/12. 1903; C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 794. [16/11.*] 1903.) PROSKAUER.

W. Van Rijn, *Einiges über die quantitative Bestimmung von Borsäure und Borax in einem Gemisch beider.* Man dampft das Gemisch mehrmals mit HCl ab, bestimmt das gebildete NaCl durch Titration und rechnet auf $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ um. — Enthält der Borax infolge Verwitterung nicht mehr sein gesamtes Kristallwasser, so ergibt dies Verf. natürlich keine richtigen Resultate mehr; in diesem Falle verfährt man wie angegeben, rechnet aber nur auf $Na_2B_4O_7$ um u. bestimmt aufserdem das in dem Gemisch enthaltene H_2O in der Weise, dafs man die Substanz im Rohr erhitzt u. das entweichende H_2O in $CaCl_2$-Röhren auffängt u. wägt. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dafs auf diese Weise nicht nur das im Borax enthaltene Kristallwasser, sondern auch das der Borsäure entstammende Konstitutionswasser bestimmt wird. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 1013—17. 28/11. 1903.) HENLE.

E. Rupp, *Über eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums.* In ähnlicher Weise, wie dies für die Jodsäure kürzlich (Arch. der Pharm. **241**. 425; C. **1903**. II. 1024) dargelegt worden ist, hat Vf. in Gemeinschaft mit **Bergdolt** die Arsensäure der Metalltitration dienstbar zu machen versucht. Begonnen wurde mit der titrimetrischen Best. des Mg. Als genaueste u. einfachste volumetrische Bestimmungsweise der Arsensäure erwies sich die von YOUNGER (S. Soc. Chem. Ind. **9**. 158; C. **90**. I. 813) vorgeschlagene: Man bringt die Arsensäurelsg. mit 5—10 ccm verd. H_2SO_4, 3—5 g KJ u. einigen Siedestückchen aus Glas oder besser Platin in einen langhalsigen Kochkolben u. erhitzt diesen 10—15 Minuten auf freier Flamme. Nachdem die Jodfärbung auf Weingelb zurückgegangen ist, verd. man mit W. auf das ursprüngliche Volumen, setzt ca. 5 ccm SO_2-Lsg. hinzu, kocht nochmals 2—3 Minuten, sättigt nach dem Erkalten mit einem kleinen Überschufs von Bicarbonat u. titriert mit Jodlsg. Die Verss. zur titrimetrischen Mg-Best. wurden in der Weise ausgeführt, dafs in eine sd. Lsg. von 0,5 NH_4Cl, 10 ccm konz. NH_3 und 10 ccm Arseniatlsg. (gewonnen durch Versetzen einer h. 3—4%ig. Arsensäurelsg. mit Soda bis zum Aufhören der CO_2-Entw.) in 50 ccm W. eine Lsg. von 0,3 g kristallisiertem $MgSO_4$ eingetragen, das Volumen auf 100 ccm gebracht, die Mischung des öfteren kräftig durchgeschüttelt, eine gewisse Zeit stehen gelassen und alsdann in 50 ccm Filtrat nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 in der oben angegebenen Weise der As_2O_5-Überschufs festgestellt wurde. Hierbei wurden ohne Korrektur schon nach 12stündigem Stehenlassen in kühler Temperatur brauchbare Resultate gewonnen. — Über weitere Titrationen mittels Arsensäure wird später berichtet werden. Bis jetzt wurde Ba als ebenfalls durch Arseniatlsg. bestimmbar ermittelt. (Arch der Pharm. **241**. 608 bis 613. 21/11. 1903. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. [Phil. Abt.].) DÜSTERBEHN.

C. Richard Boehm, *Abscheidung des Cers mittels Kaliumpermanganat.* DROSSBACH hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2453; C. **96**. II. 1085 angegeben, dafs Cerohydrat durch $KMnO_4$ oxydiert u. als CeO_2 ausgeschieden wird nach der Gleichung:

$3Ce_2O_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 6CeO_2 + 2KOH + 2MnO_2$. Diese bequeme Abscheidung der Cererde hat aber bisher kaum Verwendung gefunden, vermutlich wegen Unkenntnis der näheren Arbeitsbedingungen. Vf. bestimmt in einer kleinen Menge der zu trennenden Fl. den Verbrauch an $KMnO_4$ bei Ggw. von NaOH. Die nötige Menge NaOH ermittelt man gesondert, indem man zu einer kleinen Menge der Erdlsg., für die man zuvor den $KMnO_4$-Verbrauch festgestellt hat, allmählich NaOH-Lsg. zusetzt, bis das Filtrat cerfrei ist. Nunmehr gießt man die so ermittelten Mengen $KMnO_4$ und NaOH zur sd. Cerlsg., kocht $^1/_2$ Stunde, filtriert und prüft das Filtrat nach HARTEY mit NH_3 u. H_2O_2 auf Cer. Technisches Carbonat löst man in roher HNO_3, kocht kurze Zeit, filtriert von SiO_2 ab, neutralisiert u. fällt mit NaOH und $KMnO_4$. Das cerfreie Filtrat kocht man mit etwas A. zur Fortschaffung des $KMnO_4$, dampft ab u. läßt nach Zusatz von Ammoniumnitrat die Doppelnitrate auskristallisieren. Den Cernd. wäscht man mit W. aus, behandelt ihn dann mit W. von 10 bis 20% HNO_3-Gehalt. Die erste Extraktion enthält nur 2—2,5% Ce und besteht hauptsächlich aus Didym. Den Rückstand behandelt man dann mit h. starker S. Die Verwendung von HCl anstatt von HNO_3, wie DROSSBACH es tat, ist nicht ratsam. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1129—32. 24/11. 1903.) WOY.

Karl Daniel, *Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Erklärung an Herrn A. Gutbier.* Auf die Verteidigung der Unterss. von GUTBIER und HÜLLER durch den ersteren (Z. anorg. Ch. **36**. 302; C. **1903**. II. 909) antwortet der Vf. damit, daß er die Differenzen von der Theorie der in GUTBIER und HÜLLERS ersten Arbeit veröffentlichten Beleganalysen hinschreibt mit dem Hinweis, daß diese den dreifachen Betrag der experimentell bestimmbaren darstellen und dann im Mittel bei 14 Analysen einen Fehler von nur 0,018 mg ausmachen. Er glaubt sich zu der Frage berechtigt: wie ist diese überraschende Genauigkeit erzielt worden, besonders da es GUTBIER später nicht gelungen ist, auch nur ungefähr solche Annäherung zu erreichen. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 475—76. 30/11. [8/10.] 1903. München. Anorg.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

N. Tarugi, *Das Reduktionsvermögen des Aluminiums in der quantitativen Analyse.* (Vergl. HEIDENREICH, Z. f. anal. Ch. **40**. 15; C. **1901**. I. 857.) Die Best. von *Silber* in $^1/_{10}$-n. Lsgg. von $AgNO_3$, die stark mit verd. H_2SO_4 angesäuert wurden, gelang in befriedigender Weise durch Erwärmen der Lsgg. bis fast zum Kochen (2—3 Stunden) bei Ggw. von metallischem Aluminium (etwa einer Platte von 2 mm Dicke, 6 qcm Oberfläche und 1,77 g Gewicht). Die kleinen, dabei beobachteten Differenzen sind sicher durch Verwendung von ganz reinem Aluminium noch zu vermeiden. Verss., analog das *Kupfer* zu bestimmen, verliefen aber unter den verschiedensten Bedingungen ergebnislos. So behandelte Vf. das bei der Reduktion FEHLINGscher Lsg. durch Zuckerlsg. gebildete Kupferoxydul nach dem Waschen mit W. und dann mit A., behufs Lsg. mit verd. H_2SO_4 und etwas Kaliumpersulfat, reduzierte sodann mit einer Aluminiumplatte auf dem Wasserbade 3—4 Stunden, erhielt aber zwischen dem gefundenen und berechneten Gehalt an Cu Differenzen von 30—50%. Geringer fielen die Differenzen bei der Best. des Kupfers in Kupfersulfatlsgg. bei Ggw. von H_2SO_4 oder HCl, bezw. von alkal. Seignettesalzlsgg. aus, doch war die Reduktion des Cu durch das Al in keinem Fall eine vollständige, so daß eine quantitative Best. auf diese Weise nicht gelingt. Die Ursache hierfür ist wohl darin zu suchen, daß sich eine geringe Menge von *Cuprosulfit*, Cu_2SO_3, bildet, indem infolge Reduktion der H_2SO_4 durch das Aluminium SO_2 entsteht, das das Kupfer in Sulfit verwandelt. Die Ggw. von Alkalisalzen begünstigt die B. dieses Sulfits, indem Doppelsalze desselben mit den Alkalisalzen, z. B. $Cu_2SO_3 \cdot K_2SO_3$, entstehen, und so erklären sich die bei der Best. der Glucose z. B. gefundenen

gröfseren Differenzen. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 223—33. 10/11. [24/6.] 1903. Pisa. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

E. Rupp, *Über die Titration kleinster Mengen.* Die Einwendungen, welche MAXSON (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 155; C. **1903**. II. 852) gegen die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2011; C. **1902**. II. 100) vorgeschlagene *Bestimmung des Goldes mit arseniger Säure* geltend gemacht hat, sind nicht stichhaltig. Denn einerseits begeht MAXSON den Fehler, dafs er der zu titrierenden Fl. vor dem 30 Min. langen Erhitzen überschüssiges Bicarbonat hinzufügt, wodurch jodbindendes Carbonat entsteht, u. andererseits arbeitet er bei der von ihm bevorzugten Methode von GOOCH u. MORLEY (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 261; C. **99**. II. 847) mit so geringen Mengen Substanz (bis 0,052 mg) u. so stark verdd. Lsgg. ($^1/_{100}$—$^1/_{1000}$-n. Thiosulfat), dafs die Indikatoren unzuverlässig werden u. die Resultate ganz wertlos machen. Hinzu kommt noch, dafs MAXSON nicht direkt titriert, sondern zunächst mit Thiosulfat entfärbt u. dann mit Jod auf „rosa" zurücktitriert; hierdurch wird die Unsicherheit der überdies infolge der Zersetzlichkeit des AuJ auch theoretisch unrichtigen Methode enorm gesteigert. Da MAXSON in mehreren Fällen nur sehr kleine Bruchteile von ccm der äufserst verd. Reagenzien benutzt, so sind die Resultate gelegentlich mit Fehlern bis zu 30% behaftet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3961—65. 12/12. [11/11.] 1903. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. [Phil. Abt.].) STELZNER.

N. Tarugi, *Beobachtungen und Studien bezüglich der Van Deenschen Reaktion.* II. Mitteilung. (Vergl. Vf., Gaz. chim. ital. **32**. II. 505; C. **1903**. I. 790.) Zunächst weist Vf. darauf hin, dafs, entgegen VITALI (Boll. Chim. Farm. **42**. 177; C. **1903**. I. 1045), die Empfindlichkeit der *Rhodanverbb.* gegenüber der VAN DEENschen Rk. kaum der des *Hämoglobins* nachsteht; so gab z. B. nach kurzem gelinden Erwärmen noch 1 ccm der Lsg. zu 0,0000076‰ Rhodanammonium Blaufärbung. In dieser vorläufigen Mitteilung beschäftigt sich nun Vf. zunächst mit den *Oxydasen*, die sich gegenüber dem VAN DEENschen Reaktiv völlig ähnlich wie Hämoglobin verhalten. Diese Oxydasen färben sich bekanntlich mit Guajakharztinktur blau, verlieren diese Eigenschaft durch ein kürzeres oder längeres Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur, gewinnen sie aber wieder durch oxydierende Einflüsse, schon unter Umständen durch den Luftsauerstoff, sicher aber durch altes Terpentinöl oder Wasserstoffsuperoxyd. *Getreide-, Mais-, Roggenmehl* enthalten solche Oxydasen; zu den Verss. wurde je 1 g des betreffenden Mehles mit je 50 ccm destilliertem W. durchgeschüttelt und dann filtriert. Mit diesen Filtraten bestimmte dann Vf., nach welcher Zeit beim Erhitzen auf 50°, 75° und 100° diese Oxydasen die Fähigkeit, Guajakharztinktur zu bläuen, einbüfsten, bezw. wann sie noch diese Reaktionsfähigkeit durch H_2O_2, Terpentinöl etc. wieder erlangen konnten. Auch das *Hühnereiweifs* enthält nach Vf. eine Oxydase, die durch Wärme zerstört, durch Oxydationsmittel regeneriert wird u. sich wie Hämoglobin bezüglich der VAN DEENschen Rk. verhält. Dasselbe gilt auch von den meisten Verbb. mit *Aldehydgruppen*, einschl. der *Zucker*, ferner auch von Lsgg. von *arseniger* S. u. von *Alkaliarseniten* in neutraler oder schwach alkal. Lsg., sowie von verd. Lsgg. von $BaCl_2$, die zwar nicht direkt, wohl aber durch Einw. von H_2O_2 oder altem Terpentinöl mit Guajakharztinktur intensive Blaufärbung hervorrufen. Der Mechanismus dieser Rkk. läfst sich bisher nicht sicher deuten, wahrscheinlich ist durchweg die B. von Peroxyden, bezw. Persäuren anzunehmen, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. Jedenfalls ist durch das gleichmäfsige Verhalten so verschiedener Substanzen Vorsicht bei der VAN DEENschen Rk. bezüglich des Hämoglobins geboten. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 216—22. 10/11. 1903.) ROTH-Breslau.

Schumacher-Kopp, *Zu den Reaktionen des Methylvioletts und des Tropäolins.*

Die in der Literatur sich findende Angabe, Methylviolett werde durch Mineralsäure grün bis blau, ist richtig für HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, nicht aber für Borsäure, die auf Methylviolett gar nicht einwirkt. Durch Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure wird Methylviolett blaugrün, durch Citronensäure blau, während Essigsäure es nicht verändert. Auf Tropäolin, das durch HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 violett gefärbt wird, wirkt Borsäure ebenfalls nicht ein. Oxalsäure und Weinsäure färben es rotviolett, Citronensäure gelbrot, Milchsäure rosa, Essigsäure kirschrot. (Chem.-Ztg. **27**. 1176. 2/12. 1903. Luzern.) WOY.

Guido Goldschmiedt u. **Otto Hönigschmid**, *Zur Kenntnis der quantitativen Methoxyl- und Methylimidbestimmung.* Um festzustellen, ob die leichte Abspaltbarkeit der NCH_3-Gruppe, wie sie das Papaverinsäuremethylbetain (Monatshefte f. Chemie **24**. 681; C. **1903**. II. 1281) gezeigt hatte, auch bei anderen, ähnlich konstituierten Verbb. sich würde beobachten lassen, und um zu ergründen, welche Struktureigentümlichkeiten Anlafs zu dieser eigentümlichen Erscheinung geben, wurden eine Reihe alkylierter Pyridinderivate und einige andere NCH_3-haltige Verbb. der Einw. von HJ nach ZEISEL unterworfen u. in der üblichen Weise auf abgespaltenes Alkyl untersucht. Während Trigonellin, Isonikotinsäuremethylbetain, Apophyllensäure, und ferner Sarkosin, Betain, Kreatin, Kreatinin u. Methylaminoacetophenon ein negatives Resultat ergaben, war eine Abspaltung von Alkyl in mehr oder weniger ausgedehntem Mafse nachweisbar bei Äthylpikolinsäurebetain, Chinolinsäuremethylbetain, α,γ-Carboxynikotinsäuremethylbetain, Pyropapaverinsäuremethylbetain und Methylanthranilsäure. Hiernach mufs man annehmen, dafs nicht nur, wie BUSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1565; C. **1902**. I. 1231) gezeigt hat, ein an das der NCH_3-Gruppe benachbarte Stickstoffatom gebundenes Acyl auflockernd auf das Methyl einwirkt, sondern dafs einen ähnlichen Einfluſs, wenigstens in der Pyridinreihe, auch ein an das der NCH_3-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebundenes Acylradikal ausübt; in der Fettreihe scheint sich dagegen eine entsprechende auflockernde Beeinflussung nicht geltend zu machen. (Monatshefte f. Chemie **24**. 707—19. 12/11. [9/7.*] 1903. Prag. Chem. Lab. d. k. k. deutschen Universität.) HENLE.

W. H. Perkin, *Vereinfachung der Zeiselschen Methode zur Methoxyl- und Äthoxylbestimmung.* Hierzu verwendet man einen langhalsigen Destillierkolben ohne weitere Kondensationsvorrichtung; das Rohr für den CO_2-Strom wird bis nahe an die HJ-Säure in den Hals des Kolbens hinabgelassen. Solange die Temperatur des Glycerinbades so reguliert wird, dafs eine wirkliche Dest. der S. in das Entbindungsgefäfs nicht stattfindet, gehen merkliche Mengen HJ in die $AgNO_3$-Kolben nicht über. Die verwandte S. hatte Kp. 126° und D. ca. 1,68. — Um zu verhindern, dafs nach plötzlichem Aufsieden der HJ-Säure $AgNO_3$-Lsg. in den Destillierkolben zurückgesaugt wird, verfährt man wie folgt. Man verwendet zwei kleine Kolben wie gewöhnlich, aber das Rohr, welches die CO_2 und den CH_3J-Dampf fortleitet, endigt, statt in die Ag-Lsg. einzutauchen, etwas über ihrer Oberfläche. Die Flaschen werden dann mit einem Heber verbunden, dessen einer Arm bis nahe an die in dem ersten Kolben befindliche Lsg. heranreicht, wogegen der andere Arm in den zweiten Kolben bis etwas unter die Oberfläche der Fl. eintaucht. Bei dieser Anordnung wird das Methyljodid hauptsächlich von der Oberfläche der Ag-Lsg. absorbiert, etwa entweichende CH_3J-Dämpfe werden aber beim Durchgang durch die zweite Lsg. von dieser aufgenommen; findet ein Zurücksteigen statt, so geht etwas von der Lsg. in die erste über und tritt, sobald der Druck zunimmt, in die zweite zurück. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 239. 28/11. [18/11.*] 1903.) HENLE.

Utz, *Beitrag zum forensischen Nachweis von Blut.* MEYER hat (Münch. med Wchschr. **50**. 1492) eine alkal. Phenolphtalinlsg. zum Nachweis von Blut empfohlen. Vf. bestätigt die Schärfe der Rk. Man bringt eine gewisse Menge der bluthaltigen Substanz in 0,5—1 ccm der soda-alkal. farblosen Phenolphtalinlsg., stellt einige Minuten bei Seite und gibt dann nach dem Umschütteln 2—3 Tropfen 0,1%igen H_2O_2 zu. Bei Stoffen kann man den verdächtigen Flecken auch direkt mit dem Reagens ausziehen. Bei den Verss. fand Vf., dafs Stoff- u. s. w. Proben, auf denen sich Blutflecken befanden, eine fast augenblicklich eintretende Rosafärbung der Fl. zeigten, während die Kontrollröhrchen ohne Blutflecken keine Rk. geben. Beim Nachweis von Blut auf Eisenteilen bringt man entweder etwas von dem Reagens auf den zu untersuchenden Eisenteil, läfst es daselbst längere Zeit einwirken und spült dann die Fl. in ein Reagensglas, oder man schabt besser den verdächtigen Flecken ab und behandelt das erhaltene rotbraune Pulver mit 1—2 ccm des Reagens bei gewöhnlicher Temperatur. In beiden Fällen filtriert man rasch durch ein möglichst kleines Filter und gibt zum Filtrat 2—3 Tropfen 0,1%iger H_2O_2. Bei Ggw. von Blut entsteht rasch eine Rotfärbung, die bei Rost ausbleibt. Die Rk. übertrifft die Rkk. von DEEN und ROSSEL an Schärfe. Das Phenolphtalin gibt die gleiche Rk. auch mit Eiter und allen tierischen, Leukozyten enthaltenden Sekreten. (Chem.-Ztg. **27**. 1151—52. 25/11.) WOY.

Jesserich, *Untersuchung mit Blutserum.* Vf. spricht sich auf Grund einer mehr als 60 Fälle umfassenden Erfahrung aufserordentlich günstig über die biologische Probe, die Serodiagnostik, für die Erkennung der Blutarten aus. In allen Fällen, in denen die TEICHMANNsche Probe versagte, gelang es auch nicht, das Blut mit Serum nachzuweisen. Man prüfe daher erst mit Serum, wenn man die TEICHMANNschen Kristalle erhalten hat. Das Alter des Blutes scheint die Serumrk. nicht zu verhindern; denn Blut aus dem Jahre 1879 gab sie noch mit aller Sicherheit. Um Täuschungen zu vermeiden, darf man beim Arbeiten im erwärmten Brutofen keine Temperaturüberschreitung erfahren, die ohne weiteres ein Koagulum verursacht, mufs ferner auf schwache SS. in den zu untersuchenden Flecken achten, da eine schwache Säurebildung in den zers. Flecken Koagulum schwächerer Art erzeugt. Hier ist durch eine Gegenprobe zu prüfen, ob nicht etwa durch Säurebildung allein ein schwacher Nd. entsteht und ein stärkerer durch das Blut. Schliefslich ist auf die D. der Lsgg. zu achten, da stärker gesättigte Lsgg. in schwächer gesättigten Ndd. hervorbringen können. Auch hier ist eine Gegenprobe mit dem Serum zu machen, um zu sehen, ob nicht durch Differenzen der DD. Ndd. entstehen. Vf. zieht die zu prüfenden Flecken mit der physiologischen 0,8% oder der doppelt physiologischen 1,6% Kochsalzlsg. aus. Das Blutserum bringt er in ein steriles Probierglas von 3—4 mm Durchmesser, zieht das Rohr kapiller aus, schmilzt es zu, bricht unmittelbar vor dem Gebrauch die Spitze ab .u drückt durch die Handwärme das Serum tropfenweise steril heraus. Die beim Wiederzuschmelzen sich ausscheidende Kohle stört durchaus nicht. Die Rk. selbst führt er in engen, probeglasartigen Röhren aus, die er sich aus dünnen Glasröhren auszieht, filtriert das Serum nicht ab, sondern läfst es absitzen und gibt es mit von alten Arsenröhren abgezogenen Spitzen nach Art eines Tropfglases aus einem in das andere Glas. Als gutes Erhaltungsmittel für Blut hat sich Chlf. bewährt. Vf. teilt schliefslich aus seiner Praxis eine Reihe von Fällen mit, in denen die biologische Probe die Diagnostizierung von Blut mit grofsem Erfolge ermöglichte. Für die Arbeit selbst ist die Erfahrung des Analytikers die Hauptsache, nicht aber sind für derartige Prüfungen ohne weiteres Mediziner die besonders geeigneten Persönlichkeiten (Z. f. öffentl. Ch. **9**. 430—34. 30/11. [29/9.] 1903. Berlin. Vortrag auf der 8. Hauptvers. des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands in Hannover.) WOY.

A. Partheil und **F. Ferié**, *Zur Kenntnis der Fette.* Die Trennung der Fettsäuren mit Hilfe der Bleisalze enthält eine Fehlerquelle, indem leicht gemischte Bleisalze entstehen. Die B. dieser gemischten Salze ist bedingt durch die Zweiwertigkeit des Bleies; sie kann vermieden werden, wenn man ein einwertiges Metall — am besten ist Li hierzu geeignet — verwendet. Mit Hilfe der Lithiumsalze liefs sich die Trennung der Ölsäure von der Palmitin- und Stearinsäure durchaus befriedigend ausführen. Aus einer Lsg. von Palmitin-, Stearin- und Ölsäure werden durch Lithiumacetatlsg. Stearin- und Palmitinsäure in Form ihrer Li-Salze vollständig ausgefällt, während Lithiumoleat in Lsg. bleibt. Sind aufser den genannten SS. noch Laurin- und Myristinsäure vorhanden, so bleibt das Lithiumlaurinat und ein kleiner Teil des Lithiummyristats mit dem Oleat in Lsg., während die Hauptmenge des Myristats mit dem Palmitat und Stearat ausfällt. — Während die Stearin- und Palmitinsäure sehr zur B. gemischter Bleisalze mit der Ölsäure geneigt sind, ist dies bei den mittleren Gliedern der Fettsäurereihe, der Laurin- und Myristinsäure, nicht der Fall. Letztere SS. lassen sich daher sehr gut nach dem FARNSTEINERschen Verf. (Z. Unters. f. Nahr.-Genufsm. **2**. 1; C. **99**. I. 545) mit Hilfe ihrer Bleisalze trennen. Das Lithiummyristat kann vom Palmitat und Stearat dadurch mit genügender Genauigkeit getrennt werden, dafs man das Gemisch der Li-Salze in h. A. löst und auskristallisieren läfst; das Lithiummyristat bleibt hierbei gelöst. Die Trennung der Ölsäure von den sogenannten Leinölsäuren durch Überführung der SS. in ihre Ba-Salze und Ausziehen der Ba-Salze der Leinölsäurereihe durch Ä. versagt in der Praxis vielfach. Wie Vff. fanden, liegt dies daran, dafs die trockenen Ba-Salze in trockenem Ä. kl., in wasserhaltigem Ä. ll. sind. — Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dafs die wichtigsten der in den Fetten vorkommenden SS. in folgende 5 Gruppen zerlegt werden können: 1. Stearin- und Palmitinsäure, 2. Myristinsäure, 3. Myristin- und Laurinsäure, nach FARNSTEINER von der Ölsäure getrennt, 4. Ölsäure, 5. SS. der Leinölsäurereihe.

Experimenteller Teil: Die Li-Salze der höheren Fettsäuren u. der Ölsäure. *Stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$, F. 70,5°, Kp_{17}. 238°, $n_D^{71} = 1{,}4325$. — *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, F. 62,5°, Kp_{30}. 219°, $n_D^{74,5} = 1{,}4284$. — *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, F. 53,7°, Kp_{16}. 199°, $n_D^{76,5} = 1{,}4248$. — *Laurinsäure*, $C_{12}H_{24}O_2$, F. 43°, Kp_{16}. 177°, $n_D^{76} = 1{,}4236$. — *Ölsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, Kp_{20}. 241°, $n_D^{77} = 1{,}4407$. Die korrespondierenden Li-Salze, weifse, wasserfreie Kristallschuppen, zeigten folgende Löslichkeitsverhältnisse (Tabellen siehe folgende Seite).

Fettanalysengang: Etwa 1 g des zur Unters. vorliegenden Fettes verseift man mit 15 ccm einer annähernd $^1/_2$-n. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade, löst die Seife in 100 ccm 50%ig. A., neutralisiert den Überschufs an KOH in Ggw. von Phenolphtaleïn mit Essigsäure und fällt die Lithiumsalze der höheren festen Fettsäuren durch eine 10%ige Lsg. von Lithiumacetat in 50%ig. A. aus. Man erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade auf etwa 60°, wobei der ganze Nd. wieder in Lsg. geht; beim Abkühlen scheidet sich das stearin-, palmitin- und der gröfste Teil des myristinsauren Lithiums kristallinisch ab. Das Salzgemisch wird abfiltriert, mit 50%ig. A. gewaschen, getrocknet, grob gewogen und in 100 ccm h. absol. A. gel., worauf beim Erkalten der Lsg. das Stearat und Palmitat ausfällt, das Myristat aber in Lsg. bleibt. Stearat + Palmitat werden abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen, ebenso wird die Lsg. des Myristats zur Trockne gebracht, der Rückstand getrocknet und gewogen. Das Myristat wird sodann durch HCl zerlegt und die ausgewaschene und getrocknete Myristinsäure durch eine titrimetrische Molekulargewichtsbest. identifiziert. Aus dem Gemisch von Stearat und Palmitat macht man ebenfalls die SS. mit HCl frei und titriert sie nach dem Auswaschen mit Alkali oder führt sie in die Ba-Salze über. Aus dem auf die eine oder andere Weise gefundenen Molekulargewicht des Gemisches wird der Gehalt an Stearin-

100 ccm Lsg. enthalten:		W. von 18°	W. von 25°	A. (D. 0,797) von 18°	A. (D. 0,797) von 25°
Lithiumstearat	I.	0,0098	0,0106	0,0400	0,0530
	II.	0,0102	0,0114	0,0420	0,0534
Lithiumpalmitat	I.	0,0114	0,0174	0,0798	0,0952
	II.	0,0106	0,0186	0,0794	0,0959
Lithiummyristat	I.	0,0236	0,0236	0,1841	0,2070
	II.	0,0234	0,0232	0,1839	0,2130
Lithiumlaurinat	I.	0,1582	0,1722	0,4190	0,4420
	II.	0,1578	0,1730	0,4170	0,4428
Lithiumoleat	I.	0,0678	0,1315	0,9080	1,0030
	II.	0,0670	0,1325	0,9088	1,0150

1 Mol. Salz erfordert zur Lsg. Liter:	W. von 18°	W. von 25°	A. (D. 0,797) von 18°	A. (D. 0,797) von 25°
Lithiumstearat	2903,5	2642,0	708,3	545,6
Lithiumpalmitat	2388,0	1476,2	329,5	274,5
Lithiummyristat	1003,4	1001,4	127,4	110,7
Lithiumlaurinat	130,5	119,5	49,3	46,62
Lithiumoleat	427,8	218,4	31,74	28,57

und Palmitinsäure berechnet. — In der von den ausgefällten Lithiumsalzen abfiltrierten Lsg. sind noch enthalten die Salze eines kleinen Teiles der Myristinsäure, der Laurinsäure, Ölsäure und etwa vorhandener SS. der Leinölsäurereihe. Diese werden nach FARNSTEINER durch Bleiacetatlsg. in die Bleisalze übergeführt, die dann durch Behandlung mit h. Bzl. in die Bleisalze der gesättigten u. ungesättigten Fettsäuren getrennt werden. Nach dem Wägen der Bleisalze der gesättigten Fettsäuren werden dieselben mit HCl in Freiheit gesetzt, und aus ihrem mittleren Molekulargewicht wird der Gehalt an Myristin- und Laurinsäure berechnet. Die Benzollsg. der Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren befreit man im H-Strom vom Bzl., zers. die zurückbleibenden Bleisalze durch HCl, löst die freien Fettsäuren in A., neutralisiert sie in Ggw. von Phenolphtaleïn mit Kalilauge und verwandelt sie durch eine 10%ige Bariumacetatlsg. in die Ba-Salze. Aus diesen wird durch wasserhaltigen Ä. das Ba-Salz der SS. der Leinölsäurereihe herausgelöst und das Gewicht sowohl der in Ä. l. Bariumsalze, als auch das des ungel. gebliebenen Bariumoleats bestimmt.

Butter- und Schmalzanalysen nach der Lithiummethode: Butter *A.* hatte die Jodzahl 35,24 und die REICHERT-MEISSLsche Zahl 33,1, Butter *B.* die Jodzahl 36,43 und die REICHERT-MEISSLsche Zahl 28,6, Margarine *C.* die Jodzahl 69,49 und amerikanisches Schweinefett *D.* die Jodzahl 65,78.

	A. 1.	A. 2.	B. 1.	B. 2.	C. 1.	C. 2.	D. 1.	D. 2.
Stearinsäure	6,54	6,76	10,33	10,65	19,57	18,72	8,16	8,64
Palmitinsäure	17,95	18,52	14,23	14,68	6,22	5,95	4,36	4,59
Myristinsäure	10,65	11,52	12,25	11,50	13,72	14,94	14,03	14,68
Laurinsäure	17,08	15,71	14,44	15,32	6,83	7,25	13,08	10,27
Ungesättigte Säuren	30,80	30,54	33,03	32,25	46,91	47,21	53,73	54,37
Davon höher ungesättigte Säuren	5,40		4,15		20,3		10,03	

Diese Analysenbefunde bestätigen die Angaben von BROWNE und KOEFOED, dafs in der Butter erheblich weniger Stearinsäure, als man früher annahm, dagegen grofse Mengen von Myristinsäure enthalten sind. Diese finden sich auch in der Margarine und im amerikanischen Schmalz wieder. Sie lehren ferner, dafs auch in der Butter und im amerikanischen Schmalz relativ erhebliche Mengen höher ungesättigter SS., als Ölsäure vorhanden sind, deren V. früher nur in Pflanzenfetten bekannt war.

Untersuchungen über Menschenfett: Die 7 den Vff. zur Verfügung gewesenen Proben waren wie folgt signiert: I. Bauchfell, Mann, 40 Jahre, II. Brust, Mann, 40 Jahre, III. Bauchfell, Frau, 33 Jahre, IV. Brust, Mann, V. Niere, Mann, VI. Bauchfell, Frau, 48 Jahre, VII. Brust, Frau. Die Unterss. lieferten folgende Werte:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Jodzahl	66,30	66,31	63,12	64,95	57,89	58,5	57,21
REICHERT-MEISSLsche Zahl	1,97	2,12	1,38	1,58	1,09	1,12	2,07
KÖTTSTORFERsche Zahl	196,25	195,1	198,1	193,6	194,4	194,2	195,0
HEHNERsche Zahl	94,4	96,0	95,52	94,1	94,85	94,98	93,92

	Fett V.		Fett VI.	
	1.	2.	1.	2.
Stearinsäure	12,30	12,26	12,46	12,33
Palmitinsäure	29,25	29,13	27,12	26,84
Ungesättigte Säuren	49,07	48,11	52,93	53,09

Myristin- und Laurinsäure wurden in den untersuchten Fetten nicht gefunden. Aus der hohen Jodzahl mufs gefolgert werden, dafs auch im Menschenfett ziemlich erhebliche Mengen an ungesättigten SS. enthalten sind. Nach den diesbezüglichen weiteren Unterss. der Vff. besteht der feste Anteil des Menschenfettes hauptsächlich aus Tripalmitin. Die Stearinsäure bildet mit der Ölsäure ein gemischtes Glycerid, das *Dioleostearin*. Ob der Rest der Ölsäure als Triolein oder zusammen mit Palmitinsäure als gemischtes Glycerid im Menschenfett vorhanden ist, konnte noch nicht entschieden werden. (Arch. der Pharm. **241**. 545—69. 17/10. u. 21/11. 1903. [August.] Bonn.) DÜSTERBEHN.

Paul Lehnkering, *Furfurolreaktion bei Sesamölen*. Bei einer Reihe von reinen diesjährigen Sesamölen, die Vf. teilweise selbst aus Samen durch Ä. extrahiert hatte, und die sämtlich in Bezug auf Jodzahl u. Brechungsvermögen sich als normal erwiesen, wurde festgestellt, dafs die Furfurolrk. bei einigen mit normaler Deutlichkeit und bei anderen sehr schwach auftrat. Wenn die Rotfärbung der am stärksten reagierenden Öle mit 10 bezeichnet, die Stärke 5 als mindest zulässige Stärke angesehen wird, so gingen verschiedene Öle auf die Stärke 1 herunter, bei der nur noch eine kaum wahrnehmbare Verfärbung zu beobachten war. Die Verss. wurden genau nach der Bekanntmachung vom 4. Juli 1897 § 2 ausgeführt. Es dürfte sich demnach die Best. über die Prüfung von Margarine auf den vorgeschriebenen Sesamölgehalt nicht mehr als zutreffend erweisen. (Z. f. öffent. Ch. **9**. 436—37. 30/11. [22/10.] 1903. Düsseldorf.) WOY.

Utz, *Beiträge zur Untersuchung von Mohnöl*. In gleicher Weise, wie kürzlich von verschiedenen Seiten auf eine sehr häufige Beimengung von Sesamöl zu Erdnufsöl infolge der Prefsweise hingewiesen worden ist, hat Vf. beobachtet, dafs auch

die im Handel vorkommenden Mohnöle fast ausnahmslos mehr oder weniger viel Sesamöl enthalten, u. zwar als Folge abwechselnder Pressung von Mohn- u. Sesamsamen. Da sowohl Sesamöl wie -samen teurer sind als Mohnöl und -samen, so ist absichtlicher Zusatz ausgeschlossen. An ganz reinen, selbst ausgezogenen Mohnölen fand Vf. die Jodzahlen 153,5—157,5, während Handelsmohnöle Jodzahlen 132,2 bis 139,9 zeigten. Das in letzterem vorhandene Sesamöl hat offenbar die Jodzahl derart erniedrigt. Auch die Refraktometeranzeige, die bei reinem Öl für 15 n_D = 1,4772—1,4774 war, wird durch Sesamöl auf etwa 1,4764 herabgesetzt. Die Farbenreaktion von Behrens, nach der sich Mohnöl mit gleichen Teilen Salpeterschwefelsäure (1 : 1) zunächst ziegelrot, Sesamöl grasgrün färben soll, ist unrichtig. Beim Vermischen des Reagens mit den verschiedenen Ölen entstehen rasch hintereinander verschiedene Farben, zum Schluſs färbt sich auſser Mohnöl auch Sesamöl u. noch andere Pflanzenöle ziegelrot. (Chem.-Ztg. **27**. 1176—77. 2/12. 1903. Würzburg.) Woy.

C. Guldensteeden-Egeling, *Über Jodeisenlebertran.* Es werden Darst. und Eigenschaften der verschiedenen Jodeisenlebertrane besprochen und eine Methode zur quantitativen Best. des Fe in denselben mitgeteilt. Die Best. wird wie folgt ausgeführt: Man vermischt 20 ccm Jodeisenlebertran mit 20 ccm A. und 10 ccm 30%ig. KOH, erwärmt eine Stunde unter Schütteln auf dem Wasserbade, versetzt mit 150 ccm W., erwärmt nochmals eine Stunde, filtriert das abgeschiedene $Fe(OH)_3$ ab, wäscht aus, bringt Filter mit Nd. in ein Schälchen und löst durch Erwärmen mit 20 ccm verd. H_2SO_4. Man filtriert, wäscht mit w. W. aus, versetzt das Filtrat mit 1—2 Tropfen einer 0,5%ig. Permanganatlsg., erwärmt mit etwas A., bis die rote Farbe verschwunden ist, läſst erkalten, fügt 2 g KJ hinzu und titriert mit $^n/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 1085—91. 19/12. 1903. Zeist.)
Henle.

F. Goldmann, *Kritische Bemerkungen zu einer volumetrischen Harnzuckerbestimmung* (nach Berendt). Vf. kritisiert die Berendtsche Methode (Dtsch. med. Wchschr. **1903**. Nr. 35; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3390; C. **1903**. II. 1259) und warnt vor Benutzung derselben. Er bemängelt, daſs bei der Darst. des Wismutniederschlages keinerlei Angaben über die zur Fällung benutzte Wassermenge, über die bei der Fällung und beim Trocknen des Nd. eingehaltene Temperatur u. über die Dauer des Auswaschens gemacht worden sind, wodurch eine konstante Zus. des Nd. u. der volumetrischen Lsg. in Frage gestellt wird. Des weiteren hat Vf. auch mit einer Lsg., die genau den von Berendt angegebenen Titer besaſs, die von letzterem erhaltenen Resultate nicht bestätigen können, vielmehr konstatieren müssen, daſs bei Harnen mit verschiedenem Zuckergehalt die nach dem Berendtschen Verf. erhaltenenen Werte mit denjenigen, welche man nach den üblichen Verff. erzielt, nicht übereinstimmen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 438—43. [5/11.* 1903.] Berlin.)
Düsterbehn.

Friedrich Eschbaum, *Über chemisch-medizinische Methoden: Harnsäurebestimmung im Urin.* Vf. empfiehlt die Hopkinssche Methode für die Praxis des Apothekers, wobei jedoch die in reiner Form abgeschiedene Harnsäure nicht mittels $KMnO_4$ titriert, sondern gewogen wird. Man versetzt 100 ccm Harn in einem Erlenmeyerkolben mit 30 g reinem Salmiak, verschlieſst den Kolben, setzt ihn in W. von höchstens 44° und schüttelt häufig um, bis Lsg. eingetreten ist. Das sich alsbald abscheidende Ammoniumurat filtriert man nach 2 Stunden ab, wäscht es zwei- bis dreimal mit einer kalt gesättigten Salmiaklösung aus, durchstöſst das Filter mit einem Glasstab, spült den Inhalt mit heiſsem Wasser in eine Porzellanschale, in die vorher ca. 1,5 g reine HCl gebracht worden war, dampft auf 10—15 g ein und läſst erkalten. Nach mehreren Stunden bringt man die ausgeschiedene, häufig

etwas gefärbte, freie Harnsäure auf ein kleines, zuvor bei 105—110° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht sie mit k. dest. W. aus, trocknet bei 105—110° und wägt. Für je 15 g Fl., aus der die Harnsäure durch HCl ausgefällt worden ist, ist 1 mg zum Harnsäuregewicht hinzuzurechnen. — Die RUHEMANNsche Methode (Berl. klin. Wchschr. **39**. 27. u. 55; C. **1902**. I. 784) hält Vf. für unbrauchbar. — An die Besprechung der Methoden der Harnsäurebest. schliefsen sich allgemeine Bemerkungen über die Harnsäure u. ihre B. im Organismus an. — An der darauf folgenden Diskussion beteiligen sich RUHEMANN, GOLDMANN und Vf. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 420—38. [5/11.* 1903.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Alexander Auerbach u. **Hans Friedenthal**, *Über die Reaktion des menschlichen Harnes unter verschiedenen Ernährungsbedingungen und ihre qualitative Bestimmung.* Normaler menschlicher Harn gibt, mit Phenolphtaleïnlsg. (1—2 Tropfen einer 1%ig. alkoh. Lsg. auf 10 ccm Harn) geprüft, in allen Fällen, ganz unabhängig von der Art der Nahrung eine neutrale oder schwach saure Rk., niemals eine alkal., selbst dann nicht, wenn zu rein vegetabilischer Diät grofse Mengen von Natriumbicarbonat hinzugefügt werden. Selbst (aus der Blase entnommener) Harn von Kaninchen, welche 14 Tage nur Kohl erhalten haben, reagiert nicht alkalisch; eine Abscheidung von Phosphaten ist kein Beweis für alkal. Rk., da $CaHPO_4$ nicht nur in Alkalien, sondern auch in W. so gut wie unl. ist. Ein alkal. Harn ist stets ein schon durch Bakterien zersetzter. — Bei Anwendung verschiedener Indikatoren gelingt es überhaupt nicht, weder qualitativ, noch quantitativ, die Rk. eines Harnes zu bestimmen. So verbrauchten 5 ccm eines Harnes 4,8 ccm $^1/_{50}$-n. NaOH gegen Phenolphtaleïn, 3,0 ccm $^1/_{50}$-n. NaOH gegen Alkanna, 1,2 ccm $^1/_{50}$-n. NaOH gegen Lakmus und 4,1 ccm $^1/_{50}$-n. H_2SO_4 gegen Methylorange. Der Grund liegt in der Anwesenheit der schwachen SS. CO_2 und der zweifach durch Metall substituierten H_3PO_4. Auf indirektem Wege kann man die Rk. des Harnes durch Best. der maximalen Säure- und Basenbindungsvermögen in folgender Weise ermitteln: Zur Best. des Säurebindungsvermögen wird eine bestimmte Menge Harn mit einem Überschufs von $^1/_{10}$-n. HCl versetzt, zur Austreibung des CO_2 gekocht und unter Anwendung von Methylorange mit $^1/_{10}$-n. KOH zurücktitriert. Der ermittelte Wert gibt die Menge an Basen an, welche im Harn nicht durch starke SS. neutralisiert war, gleichgültig, ob diese Base frei oder an schwache SS. im Harne vorhanden waren. Zur Best. des Basenbindungsvermögens wird ein gemessener Teil des Harnes mit $^1/_{10}$-n. NaOH versetzt, zur Austreibung des Ammoniaks gekocht u. mit $^1/_{10}$-n. HCl unter Anwendung von Phenolphtaleïn zurücktitriert. Der ermittelte Wert gibt die Menge der SS., welche im Harne nicht an starkes Alkali gebunden waren, gleichgültig, ob dieselben an schwache Basen gebunden oder frei im Harne vorhanden waren. Beide Best. können auch mit derselben Harnmenge vorgenommen werden, wenn man dieselbe mit gemessener Menge an $^1/_{10}$-n. NaOH versetzt, und ohne zu kochen zunächst gegen Phenolphtaleïn bis zur Farblosigkeit titriert. Auf diese Weise wird das Säurebindungsvermögen bestimmt. Versetzt man die farblose Lsg. nunmehr mit Methylorange und titriert weiter bis zur Rotfärbung, so gibt der erhaltene Wert das Basenbindungsvermögen an. In normalen unzersetzten Harnen findet sich entweder die gleiche Menge schwacher S. und schwacher Base, dann ist der Harn genau neutral, oder, wie es meistens beim Menschen der Fall ist, es überwiegt die Menge an schwacher S., so dafs dem Harne eine ganz geringe wahre Acidität zukommt. Zu demselben Resultate führten die Verss. den $\overline{OH}$-Ionen Gehalt des Harnes durch Spaltung von Äthylacetat zu bestimmen. Zu dem Zwecke wurde eine gemessene Menge Harn mit einer bestimmten Menge Äthylacetat versetzt und mit Benutzung von Phenolphtaleïn, Lackmus u. Methylorange titriert. Um die Spaltung des Äthylacetats zu beobachten, wurde das Gemenge 48 Stunden

lang auf 38° erwärmt u. alsdann mit Benutzung derselben Indikatoren von neuem titriert. Eine Zers. von Äthylacetat fand nur in den Harnen statt, bei welchem auch Phenolphtaleïn alkal. Rk. anzeigte. Da mit Methylorange versetztes W. bereits Rosafärbung zeigt, wenn die Konzentration zu H^+-Ionen etwa $1 \cdot 10^{-4}$ erreicht, so ergibt sich, dafs die Konzentration des Wasserstoffions im unzersetzten Harne bei wechselnder Ernährung nur schwankt zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$. Der Harn ist daher in allen Fällen entweder neutral oder schwächer sauer als eine $^1/_{10\,000}$-n. Säurelsg. (Arch. f. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1903**. 397—411. 27/11. 1903. Berlin.) Krüger.

Wm. Ovid Moor, *Über den Harnstoffgehalt des menschlichen Harns. Eine Erwiderung an Herrn Dr. Franz Erben.* Vf. behauptet, dafs Erben (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 544; C. **1903**. II. 254) in keiner Weise die Unrichtigkeit von Vfs. Methode der Harnstoffbest. dargetan habe (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 544; C. **1903**. II. 469); insbesondere betont Vf. die Willkürlichkeit der Erbenschen Annahme, dafs Übermangansäure zwar reinen Harnstoff nicht angreife, wohl aber in dem komplizierten Gemisch der Harnbestandteile. Indem Vf. zeigt, dafs selbst bei Behandlung von oxalsaurem Harnstoff mit Permanganat kein Harnstoffverlust eintritt, hält er die Richtigkeit seiner Behauptung aufrecht, dafs der Harnstoffgehalt des normalen Urins bisher um das Doppelte überschätzt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 162—64. 5/12. [3/10.] 1903. St. Petersburg.) Neuberg.

H. Thoms, *Über die Wertbestimmung des Nelkenöles.* Vf. berichtet zunächst über die Kritik, welche die vor etwa 12 Jahren von ihm ausgearbeitete Methode (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **1**. 278; C. **91**. II. 894) inzwischen erfahren hat, und bemerkt hierzu, dafs damals von dem Nelkenöl nur bekannt war, dafs es Eugenol und Caryophyllen enthalte. Es lag daher für den Verfasser damals aufser dem Bereich der Möglichkeit, die seither in dem Nelkenöl aufgefundenen Bestandteile hinsichtlich ihres Einflusses auf die Eugenolbestimmung nach seinem Verf. zu untersuchen. Diese Untersuchung hat Vf. jetzt nachgeholt, wobei er sich folgende 3 Fragen vorlegte: 1. Arbeitet die vor 12 Jahren empfohlene Methode genau genug, wenn es sich nur um reines Eugenol oder nur um ein Gemisch des letzteren mit Caryophyllen handelt? — 2. Welche Anteile des in Form von Eugenolestern vorhandenen Eugenols entgehen der Best. nach dieser Methode? — 3. Läfst sich die Methode derart modifizieren, dafs sie eine Best. des freien neben dem veresterten Eugenol im Nelkenöl gestattet? Zur Frage 1 ergab sich, dafs in Eugenol-Caryophyllengemischen, deren Eugenolgehalt nicht unter 70% heruntergeht, die Methode bis auf ca. 1% genaue Resultate gibt. Bei Eugenolcaryophyllengemischen, deren Eugenolgehalt wesentlich unter 70% beträgt, werden indessen ungenaue Resultate erhalten. Dies liegt wahrscheinlich daran, dafs von dem auskristallisierenden Benzoyleugenol Sesquiterpen in nicht unwesentlicher Menge zurückgehalten wird, und dafs auch der Lösungskoeffizient des Benzoyleugenols in A. durch die Beimengung einer gröfseren Menge Sesquiterpen eine Änderung erfährt. Bezüglich der Frage 2 ergab sich, dafs Eugenolacetat zum weitaus gröfsten Teil in Eugenolbenzoat übergeführt wird, und dafs das im Gemisch bereits vorhandene Eugenolbenzoat ebenfalls zum grofsen Teil mit zur Wägung gelangt. Steigt der Gehalt an Estern, so fallen allerdings die Beststt. ungünstiger aus. Deshalb erscheint es notwendig, bei Ausführung einer Gesamteugenolbest. zuvor eine Verseifung der Ester vorzunehmen.

Unter Berücksichtigung der durch die nochmalige Prüfung der Methode gewonnenen Erfahrungen tritt Vf. heute erneut für die Brauchbarkeit der Methode ein und empfiehlt für sie die folgende Ausführung: 5 g Nelkenöl übergiefst man

mit 20 g 15%ig. Natronlauge und erwärmt ½ Stunde lang auf dem Wasserbade. Auf der Fl. scheidet sich alsbald die Sesquiterpenschicht ab; man gibt den Inhalt des Becherglases noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflufsrohr und gießt die sich gut und bald absetzende w. Eugenolnatronlsg. in das Becherglas zurück. Das im Scheidetrichter zurückbleibende Sesquiterpen wäscht man zweimal mit je 5 ccm 15%ig. Natronlauge und vereinigt diese Waschwässer mit der Eugenolnatronlsg. Hierauf gibt man zu letzterer 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich unter starker Erwärmung die B. des Benzoyleugenols sogleich vollzieht. Die letzten Anteile unangegriffenen Benzoylchlorids zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade u. verfährt dann weiter genau so, wie l. c. angegeben ist. — Will man neben der Best. des Gesamteugenolgehalts auch eine solche des im Nelkenöl enthaltenen freien Eugenols ausführen (Frage 3), so verfährt man wie folgt: 5 g Nelkenöl löst man in 20 g Ä., schüttelt diese Lsg. in einem Scheidetrichter rasch mit 20 g 15%ig. Natronlauge aus, wäscht den Ä. zweimal mit je 5 g Natronlauge nach, erwärmt die vereinigten Eugenolnatronlsgg. gelinde auf dem Wasserbade, um den gel. Ä. auszutreiben, und benzoyliert dann in der angegebenen Weise. (Arch. der Pharm. **241**. 592—603. 21/11. 1903. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

E. Siermann, *Zerkleinerungs- und Mahlvorrichtungen.* Bericht über Neuerungen. (Chem. Ztschr. **3**. 111—13. 15/11. und 146—48. 1/12. 1903.) WOY.

E. Hartmann u. **F. Benker**, *Über Konzentration von Schwefelsäure.* Vff. besprechen neuere Verff. zur Konz. der H_2SO_4, so die Verff. von KESSLER, NÉGRIER, BENKER, ZANNER, WEPP, KAUFMANN & Co. u. das sog. Griesheimer Verf. Besonders eingehend wird an der Hand von Zeichnungen das Verf. von BENKER behandelt. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1150—55. 1/12. 1903. Wiesbaden-Clichy bei Paris.) WOY.

K. Pietrusky, *Die Boraxindustrie.* Vf. berichtet über Arbeitsweise und Ausbeuten der Boraxindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika, Südamerika, Italien und der Türkei. (Chem. Ztschr. **3**. 129—32. 1/12. 1903.) WOY.

Edmund von Lippmann, *Die Zuckerverluste im Raffinationsbetriebe.* Bei wirklicher Raffinationsarbeit treten neben den mechanischen Verlusten auch chemische, durch Zuckerzers. entstehende Verluste auf, die Vf. an der Hand eines einfachen Beispiels näher beleuchtet. Sie werden durch das in der Melasse sich findende Plus an organischer Substanz, selbst wenn man diese direkt als Äquivalent zerstörter Saccharose ansieht, nicht gedeckt. Zweifellos finden die diese „nicht nachweisbaren" Verluste verursachenden Zerss., wie Vf. schon vor geraumer Zeit gefunden hat, beim Kochen statt, und zwar ist für das anscheinende Verschwinden nur eine Ansicht möglich: Die Zerss. beim Kochen beschränken sich nicht auf die Überführung von Zucker in stabile, dauernd in den Sirupen etc. verbleibende Nichtzuckerstoffe, sondern diese Stoffe werden weiter zersetzt bis zur B. erheblicher Mengen flüchtiger u. gasförmiger Verbb., die mit den Brüden u. Kondensationsww. entweichen. Qualitativ lassen sich diese Verbb. dadurch nachweisen, dafs man Brüdendampf durch verschiedene Absorptionsmittel leitet. Es gelingt hier neben CO_2 unter anderen Furol, Furanderivate, Aceton, Ameisensäure und Essigsäure nachzuweisen. Wenn auch die Frage nach Größe und Wesen der Zuckerverluste von einer im einzelnen zureichenden Lösung noch weit entfernt ist, so stehen die Prinzipien, einen n. Betrieb und n. Rohstoffe vorausgesetzt, doch jedenfalls fest.

(Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1131—37. 9/12. 1903. Vortr., geh. auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

F. Stolle, *Die chemische Natur der Überhitzungsprodukte des Zuckers.* Vf. hat die Veränderungen, die die Klären und Füllmassen beim Kochen erleiden, durch eine Reihe von Unterss. verfolgt, bei denen aufser dem Reduktionsvermögen auch die direkte Polarisation, Zucker nach CLERGET, Asche, W. und der organische Nichtzucker mit berücksichtigt wurden. Vf. schliefst aus seinen Unterss., dafs beim Kochen besonders bei Anwendung hoher Temperaturen eine weitergehende Zers. des Zuckers stattfindet, bei der aufser Glucose und Lävulose auch dextrinartige Verbb. entstehen, die wieder weitere Zers. erleiden können. Die bei jedem Sud eintretende Karamelisation ist dagegen im u. Fabrikbetriebe nicht so grofs, wie bisher angenommen wurde; es sind demgemäfs auch die durch B. von Karamelkörpern entstehenden Verluste nur geringe. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1138 bis 1349. 9/12. 1903. Vortr., geh. auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

F. Stolle, *Über die Spaltungsprodukte des Karamelans.* Bei der Hydrolyse des Karamelans mit 3%ig. H_2SO_4 entstehen: 1. ein *Huminkörper* (rund 15% des Ausgangsmaterials), der in W., A., Eg., Aceton etc. unl. ist und bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,15) Oxalsäure liefert, 2. *Lävulinsäure*, charakterisiert durch das Ca-Salz, und 3. eine der Glucose ähnliche *Hexose*, die aus W. als Hydrat (F. 93°), aus Methylalkohol als Anhydrid (F. 148°) kristallisiert. Spez. Drehungsvermögen gleich dem der Glucose. Das Osazon (F. 201,9°), feine, ringförmig gruppierte Nadeln, wird durch viel W. zersetzt. Die Hexose ist eine Aldose, liefert bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,15) Rechtsweinsäure und mit Br eine Pentaoxykapronsäure, deren Ca-Salz höhere Drehung als das der Gluconsäure zeigt und noch näher untersucht werden soll. Es ist noch nicht zu entscheiden, ob die Hexose mit der Glucose identisch oder ihr stereoisomer ist.

Unterss. zur Best. des Reduktionsvermögens des Karamelans ergaben, dafs die ausgeschiedene Cu-Menge mit der Kochdauer zunimmt. Bei einer Kochdauer von 2 Minuten ist die Cu-Menge der vorhandenen Karamelanmenge direkt proportional. 1 Tl. Karamelan = 0,3 Tln. Cu oder 1 Tl. Cu = 3,33 Tln. Karamelan.

Bei einer Karamelisierungstemperatur von 170—180° findet nur einfache Abspaltung von W. statt. CO_2 tritt (neben Aceton) erst bei 190° und darüber auf. Dafs unter 190° der Vorgang nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{16}O_8 + 2H_2O$ verläuft, wurde durch kryoskopische Best. des Mol.-Gew. bestätigt; gefunden 309,3, berechnet 306,18. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1149—57. 9/12. 1903.) MACH.

M. K. Wasilieff, *Zur Frage der Wertschätzung des Kristallzuckers für seine Verarbeitung auf Raffinade.* Nach den Ausführungen des Vfs. sind die bisherigen Methoden zur Unters. des Kristallzuckers in Hinsicht auf seinen Wert für die Raffinierung nicht ausreichend. Das Feuchtwerden des Zuckers beim Lagern und die hierbei eintretenden, mehr oder weniger weitgehenden Zerss. verursachen einen mehr oder weniger grofsen Rückgang der Ausbeuten. Zur Ermittlung des Fortschrittes der Zers. sind die bisher vorgeschlagenen Methoden ungenügend, während eine Best. des Gehalts an reduzierenden Stoffen für den Grad der Zers. wertvolle Anhaltspunkte liefert. Zur Erzielung vergleichbarer Zahlen empfiehlt Vf. ein streng gleichmäfsig einzuhaltendes Kochen des Sirups von bestimmter Konzentration mit SOLDAINI-OSTscher Lsg. (zu in 700 ccm W. gel. 200 g K_2CO_3 + 100 g Kaliumdicarbonat wird portionsweise eine Lsg. von 17,5 g reinem Kupfervitriol gegeben, zu 1 l aufgefüllt und filtriert). In einem passenden Becherglase kocht man 25 ccm der Kristallzuckerlsg. (40 g zu 100 ccm gel.) mit 25 ccm der Cu-Lsg. genau 10 Min., kühlt durch Zugeben von 50 ccm k. W. ab, wäscht den auf dem Filter gesammelten

Nd. mit K_2CO_3-Lsg. und dann mit h. W., trocknet, verascht, glüht und wägt als CuO. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1157—80. 9/12. 1903. Vortr., geh. auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

H. Pellet und **G. Meunier**, *Über die Menge des nicht vergärbaren Zuckers in den Zuckerrohrmelassen.* Die reduzierenden Stoffe der Rohrzuckermelassen bestehen neben Dextrose und Lävulose aus Mannose und Glutose (etwa 2,5%), von der nur die letztere vollkommen gärungsunfähig ist. Infolgedessen findet man in der vergorenen Fl. mindestens alle vorhandene Glutose wieder. Für die Kontrolle der Gärung empfiehlt sich die Best. der reduzierenden Substanzen vor und nach der Inversion, wofür, da die Beststt. in Zuckerrohrmelassen einige Schwierigkeiten bieten, die früher von PELLET angegebene Methode als die zur Zeit zuverlässigste anzusehen ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1182—85. 9/12. 1903. Vortr., geh. auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

P. Lindner, *Technische Biologie.* Bericht über das 1. Halbjahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 77—80. 1/11. 1903.) WOY.

W. Herbig, *Über Türkischrotöl und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl.* (*Schluſs.*) (Vgl. C. **1903**. II. 1479.) Zur Entscheidung der Frage, ob das *Glycerin* in freiem oder gebundenem Zustande in den Waschww. enthalten ist, wurden diese unter geeigneten Bedingungen (bezüglich deren auf das Original verwiesen sei) auf ihren Glycerin- u. ihren Fettsäuregehalt oxydimetrisch untersucht. Ferner wurde auch durch Verdampfen der neutralisierten Waschwässer u. Extraktion des Rückstandes mit Ä.-A. das Glycerin bestimmt. Für das Vorhandensein des Glycerins in gebundener Form ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Das Ergebnis seiner Unters. der Waschwässer des mit H_2SO_4 behandelten Olivenöls faſst der Vf. folgendermaſsen zusammen: 1. Die titrimetrische Best. der nicht in Rk. getretenen H_2SO_4 in den Waschfll. ist nur unter bestimmten, von früheren Autoren nicht genügend berücksichtigten Bedingungen durchzuführen, so daſs eine noch weiter auszudehnende Unters. der hier obwaltenden Verhältnisse notwendig ist. 2. Freies Glycerin ist in dem Waschwasser sicher vorhanden. Die Möglichkeit der Anwesenheit des Glycerins in Form des Schwefelsäureäthers ist nicht sehr wahrscheinlich. 3. Die Beziehungen zwischen den gefundenen Glycerinmengen u. den Mengen der in Rk. getretenen H_2SO_4 gestatten ziemlich sicher den Schluſs, daſs in einigen Fällen die absorbierte H_2SO_4 sich gerade an die der H_2SO_4 äquivalente Menge (für die B. der Oxystearinschwefelsäure) freie Ölsäure angelagert hat, in anderen Fällen aber die H_2SO_4 eine gröſsere Menge Ölsäure in Freiheit gesetzt hat, als der absorbierten Schwefelsäure entspricht. (Färberzeitung **14**. 423—26. 1/12. 1903.) PRAGER.

P. Heermann, *Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. IV. Die zinnökonomische Frage und die repetierte Zinnbeizung.* (Vgl. C. **1903**. II. 1095). Bei der in der *Seidenfärberei* üblichen Beizung mit *Chlorzinn* wird nur derjenige Teil des angewandten Zinns unmittelbar und in vollem Sinne ausgenutzt, welcher auf der Faser fixiert wird, während derjenige Teil, der aus der Faser ausgewaschen wird, sich der unmittelbaren Ausnutzung entzieht. Zwar wird das Zinn aus den Waschwässern fast quantitativ wiedergewonnen, allein die Zinnabfälle repräsentieren nur den halben Wert der fertigen Marktware, auf den Zinngehalt bezogen. Ein Betrieb arbeitet daher um so ökonomischer, je weniger Zinnabfälle er (scil. bei voller Ausbeute derselben) bei gleichem Zinnkonsum produziert.

Bei den Verss. des Vfs. wurde Rohseide, bezw. abgekochte Seide in lufttrockenem Zustande gewogen, darauf gebeizt, gleichmäſsig ausgepreſst u. unmittelbar

(mit der so mechanisch und chemisch fixierten Beize) gewogen, dann gewaschen, getrocknet und wieder gewogen. Es gelangten Quantitäten von ca. 100 g Seide zur Anwendung. Die Versuchsobjekte wurden im Großbetriebe mit Posten von 200—400 Pfund zusammen (oben aufgelegt und untergelegt) gebeizt. Die Versuchspartien wurden von Anfang bis zu Ende im BÜSCHGENschen Beizapparat behandelt. Das Chlorzinn war 15° C. warm u. 30° Bé. stark. Die Beizdauer betrug 1½ Stdn., die Preßoperation währte 30 Minuten mit einem bis zu 3 Atmosphären steigenden Druck. Die Fixation des Zinns wurde nach dem Waschen mittels Soda bewirkt und diese nachher durch Spülen und Absäuern mit HCl wieder entfernt. Das Trocknen geschah bei Zimmertemperatur. Vor dem Neubeizen wurde gut in lauwarmem W. genetzt und obige Prozeduren in gleicher Weise wiederholt. Das Ergebnis der zahlreichen Verss. wird dahin zusammengefaßt: Die erste Chlorzinnpassage (von den technisch zumeist in Frage kommenden) verleiht das meiste Gewicht, sowohl bei Rohseide, als auch bei Cuite-Seide. Die nächste Passage zeigt ein merkliches Fallen der Beizenzahl, und von dieser (zweiten) ab beginnt ein konstantes Steigen, bis bei der vierten bis sechsten Passage erst das Plus der ersten erreicht wird, welches von allen weiteren Zügen nunmehr überholt wird. — Die Menge der mechanisch anhaftenden Beize ist bei den Fasern von Anfang an am größten und nimmt von Zug zu Zug ab, bis sie bei dem zehnten Zuge auf die Hälfte zurückgeht. — Cuite-Seide hält eine wesentlich größere Menge Beize mechanisch fest als Rohseide. — Bezüglich der chemisch fixierten Beize ist danach (von den technisch wichtigsten) die erste Passage die günstigste, bezüglich der mechanisch anhaftenden Beize jede weitere der vorhergehenden gegenüber eine technisch-ökonomischere. (Färberzeitung **14**. 417—23. 1/12. 1903.) PRAGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 146945 vom 12/10. 1902. [30/12. 1903].

Francis Edward Elmore, London, *Elektrolytischer Apparat*. Bei diesem elektrolytischen App. ist die eine Elektrode der elektrolytischen Zelle ohne Vermittlung eines Kollektors mit dem Anker einer Unipolarmaschine fest und leitend verbunden. Es wird dadurch einerseits die Anw. eines Kollektors, welcher bei den hier in Betracht kommenden großen Stromstärken einen Übelstand bedeutet, erspart u. andererseits eine besondere Vorrichtung zum Bewegen der Elektrode, wie solche bei elektrolytischen Zellen vielfach zur Anwendung kommen, überflüssig gemacht. Zelle u. Dynamo sind zu dem Zwecke derart zusammengebaut, daß sie ein in sich abgeschlossenes Ganzes bilden u. die den Anker in Rotation versetzende Welle gleichzeitig auch die Rotation der Elektrode bewirkt.

Kl. 12i. Nr. 148125 vom 19/11. 1902. [2/1. 1904].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten*. Wasserfreies, sogar an der Luft außerordentlich beständiges Alkalihydrosulfit wird direkt erhalten, wenn man *Schwefeldioxyd* auf *Alkalimetalle* (*Kalium*, *Natrium*) oder deren Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen unter gleichzeitiger Anw. von mit den Alkalimetallen, bezw. den Legierungen nicht reagierenden Lösungs- oder Verdünnungsmitteln (Ä. oder A.) einwirken läßt: $2Na + 2SO_2 = Na_2S_2O_4$. Das Verf. ist analog dem von NABL (Monatshefte f. Chemie **1899**. 679 u. ff.), wonach Zink u. schweflige S. in alkoh. Lsg. zur B. von

Zinkhydrosulfit zur Einw. gebracht werden; auch hatte MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 647 und ff.) bereits beobachtet, daſs schweflige S. mit den Alkalimetallhydrüren unter Entbindung von Wasserstoff u. direkter B. von Alkalihydrosulfit gemäſs der Gleichung: $2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$ reagiert.

Kl. 12q. Nr. 148109 vom 19/12. 1901. [2/1. 1904].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Abspaltung der an den Sticktoff gebundenen Nitrogruppe(n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe.* In der Patentschrift 146848 (vergl. C. **1904**. I. 69) ist bereits angegeben, daſs sich die an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppen der Nitronitramine, bezw. Nitramine der Anthrachinonreihe leicht aus dem Mol. eliminieren lassen. Dies bildet den Gegenstand der vorliegenden Erfindung, u. zwar geschieht diese Abspaltung, wie dort bereits kurz angegeben ist, dadurch, daſs man die Nitramine für sich oder bei Ggw. von SS. mit Substanzen behandelt, welche ihrerseits nitrierbar sind oder sonstwie die sich abspaltende(n) Nitrogruppe(n) aufnehmen können; andererseits aber, wenn auch etwas weniger glatt, dadurch, daſs man die Nitramine mit indifferenten Lösungsmitteln erhitzt. Man verfährt demgemäſs z. B. in der Art, daſs man die Nitramine mit KW-stoffen, Nitrobenzol oder ähnlichen indifferenten Substanzen oder z. B. mit nitrierbaren Phenolen erhitzt oder sie mit einer Lsg. von Phenolen in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder mit der äquimolekularen Menge des betreffenden, nicht nitrierten Amidoanthrachinons in konz. schwefelsaurer Lsg. behandelt. Bisweilen führt auch die Einw. von siedender alkoh. Salzsäure (z. B. beim Tetrabrom-1,5-dinitramidoanthrachinon) zum Ziele. Die so entstehenden Prodd. sind teils mit den durch Nitrieren von Anthrachinonderivaten mit beschränkten Salpetersäuremengen entstehenden identisch, teils aber auch neu. So wird durch Erhitzen von *Dinitrodibrom-1,5-dinitraminoanthrachinon* mit *Cumol* oder *Phenol* (Pat. 146848) das *Dinitrobrom-1,5-diamidoanthrachinon* erhalten; aus sd. Nitrobenzol oder Phenol umkristallisiert, bildet es grüne, metallisch glänzende Nädelchen (F. über 300°), die mit roter Farbe in Lösung geben. Durch kalte Alkalilaugen wird es nicht angegriffen, durch Reduktion, z. B. mit Schwefelnatrium, wird es in ein indigblaues *Dibromtetramidoanthrachinon* verwandelt. Durch Erhitzen von *Nitro-β-nitramidoanthrachinon* (Pat. 146848) mit einer Lösung von Phenol und Schwefelsäure wird ein *Nitroamidoanthrachinon* erhalten: Eigelbes, in Wasser unl. Pulver, in Natriumkarbonat u. k. Natronlauge unl.; wird bei kurzem Erhitzen mit verd. Natronlauge nicht verändert, in Bzl. und A. swl. mit gelber Farbe. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und ändert sich auf Zusatz von Borsäure nicht. Durch Reduktion z. B. mit Schwefelnatrium erhält man ein *Diamidoanthrachinon.* Durch mehrtägiges Turbinieren von *Tetranitro-1,5-dinitraminoanthrachinon* (Pat. 146848) bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lsg. von *1,5-Diamidoanthrachinon in Schwefelsäure* und Eingieſsen in Eiswasser wird das *Tetranitro-1,5-diamidoanthrachinon* als dunkelbraunviolettes Pulver erhalten. Dasselbe zers. sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung, ist in k., verd. Alkalien und Ammoniak kaum l., wird aber durch h. Natronlauge unter B. einer violetten Lsg. zersetzt. *Tetrabrom-1,5-dinitraminoanthrachinon* (Pat. 146848) wird in A. suspendiert und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Sodann wird unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff 4—5 Stdn. am Rückfluſskühler zum Sieden erhitzt. Das gelbe Nitramin ist nach dieser Zeit in die roten Kristalle des *Tetrabromdiamidoanthrachinons* verwandelt.

Kl. 15b. Nr. 147131 vom 18/11. 1901. [25/11. 1903].

Oscar Gros, Leipzig, *Verfahren zur Übertragung von Mustern aller Art durch chemische Einwirkung des Originals auf die Übertragungsfläche.* Die Übertragung

von Mustern gemäfs der vorliegenden Erfindung geschieht durch die Einw. katalytischer Substanzen (*Katatypie*) in der Weise, dafs das mittels katalytisch wirkender Substanzen hergestellte oder solche enthaltende Muster auf die Übertragungsfläche gepreſst wird, wobei an den Berührungsstellen zwischen Katalysator und Übertragungsfläche die in letzterer enthaltenen chemischen Körper durch die Berührung mit dem Katalysator zur beschleunigten Rk. untereinander veranlafst werden. Dieser allgemeine Erfindungsgedanke kann nun in der verschiedensten Weise zur Ausführung gebracht werden. So wird z. B. Papier, welches mit einer Schicht von Substanzen, wie z. B. *Kaliumbromat* und *Pyrogallol*, *Brenzkatechin*, bezw. *Gallussäure*; *Wasserstoffsuperoxyd* u. Pyrogallol, bezw. *Anilinchlorhydrat* u. s. w., bedeckt ist, deren Rk. durch den Katalysator beschleunigt wird, fest gegen das *Platinbild* oder sonstige den Katalysator enthaltende Originale gepreſst. Die Rk. verläuft alsdann viel schneller an den Stellen des empfindlichen Papieres, welche mit dem *Platin* in Berührung sind, als an allen anderen Stellen. Wenn durch die Rk. Farbstoffe oder gefärbte Körper oder solche Körper gebildet werden, welche durch eine geeignete Behandlung in Farbstoffe oder gefärbte Körper übergeführt werden können, oder wenn derartige Farbstoffe oder gefärbte Körper oder in solche überführbare Substanzen durch die Rk. zerstört werden, so entsteht direkt ein in allen Einzelheiten dem Platinbild entsprechender farbiger Abdruck. Zur indirekten Vervielfältigung durch *Katalyse* werden die den *Katalysator* enthaltenden Originale mit einer Lsg. von solchen Körpern behandelt, welche an denjenigen Stellen des Originals, welche den Katalysator enthalten, mehr oder weniger verändert werden, je nach der an jeder Stelle vorhandenen Menge des Katalysators. Das so behandelte Original wird alsdann gegen Papier oder dgl. gepreſst, welches mit solchen Körpern getränkt ist, auf welche die veränderte u. die unveränderte Substanz verschieden einwirken, oder gegen gewöhnliches Papier oder dgl., wobei das zuerst erhaltene, unsichtbare Bild mit solchen Körpern entwickelt wird, auf welche die veränderte und die unveränderte Substanz verschieden einwirken. So wird z. B. eine *Wasserstoffsuperoxydlösung*, beispielsweise eine ätherische Wasserstoffsuperoxydlsg., welche durch Schütteln einer 33%ig. wss. Wasserstoffsuperoxydlsg. mit dem 5fachen Volumen Ä. erhalten wird, über ein Platinbild gegossen. An den Platin enthaltenden Stellen wird das Wasserstoffsuperoxyd durch katalytische Wirkung mit einer Geschwindigkeit zerstört, welche eine Funktion der an jeder Stelle des Originals vorhandenen Platinmenge ist. Das so mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Platinbild wird nach Verflüchtigung des Ä. kurze Zeit gegen Papier gedrückt, welches mit *Ferroammoniumsulfat* getränkt ist. Das *Ferrosulfat* wird dann an denjenigen Stellen, wo kein Platin vorhanden war, zu *Ferrisalz* oxydiert, u. das Bild kann durch verschiedene Mittel entwickelt werden, z. B. mittels *Kaliumferrocyanür*, *Gallussäure*, *Pyrogallol*, *Brenzkatechin* oder dgl. — Zur Herst. von *Druckplatten* und *geätzten Metallplatten* werden Substanzen verwendet, welche an denjenigen Stellen, die mit dem Katalysator in Berührung sind, eine chemische Wirkung hervorbringen, welche die Metallplatte ätzt. Z. B. wird ein Platinbild mit einer gesättigten Lsg. von *Kaliumchlorat* in verd. *Essigsäure* getränkt u. gegen eine polierte Kupferplatte gepreſst, wobei das *Kupfer* an den Stellen, die sich in Berührung mit dem Platin des Originals befinden, gelöst wird. Auf indirektem Wege wird eine Druckplatte erhalten, indem ein den Katalysator enthaltendes Original mit einer durch die katalytische Substanz veränderlichen Subsanz behandelt und dann auf die als Druckplatte zu verwendende Oberfläche zur Einw. gebracht wird. So wird z. B. ein mit Wasserstoffsuperoxyd behandeltes Platinbild gegen eine mit einer Gelatineschicht bedeckte Platte gepreſst. Bringt man diese Platte alsdann in eine Ferroammoniumsulfatlsg., so wird die *Gelatine* an den Stellen gegerbt, wo durch die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds Ferrisalz gebildet wird, und

es entsteht eine Art Lichtdruckplatte, welche nach dem Anfeuchten zum Druck mit fetten Farben benutzt werden kann, da nur die gegerbten Teile diese Farben annehmen.

Kl. 16. Nr. 146060 vom 16/10. 1900. [31/12. 1903].

Wilh. Palmaer, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Mineralphosphaten.* Um Apatit oder ähnliche, swl. Mineralphosphate in ein im Boden ll. Phosphat umzuwandeln, wird das Mineralphosphat in einer wss. Lsg. von *Alkalichloraten*, bezw. *-perchloraten* mit oder ohne Diaphragma an der Anode der *Elektrolyse* unterworfen. Hierbei wird das in der Nähe der Anode befindliche *Calciumphosphat* von der hier gebildeten S. aufgelöst (siehe Gleichung I), aber, sobald die Lsg. sich an der Kathode mit dem hier gebildeten Alkalihydroxyd vermischt, wieder in Form eines voluminösem, flockigen Nd. als Tricalciumphosphat (siehe Gleichung II) abgeschieden, welches nach dem Absetzen nach und nach ausgeschöpft oder sonstwie gesammelt werden kann. Dieses niedergeschlagene Phosphat ist bei gewöhnlicher Temperatur oder bis zu 100° C. getrocknet, ein weifses, amorphes, lockeres Pulver, welches ungefähr 45% Phosphorsäure enthält und in 2%ig. Citronensäurelsg. ll., in W. unl. ist; geglüht wird es schwerer l. Um zu verhindern, dafs das niedergeschlagene Phosphat sich wieder mit der sauren Anodenflüssigkeit, die es lösen würde, mischt, ist es vorteilhaft, die beiden Elektroden, von denen die Anode zweckmäfsig über der Kathode angeordnet ist, durch ein poröses Diaphragma zu scheiden, das die Lsg. zwar durchläfst, nicht aber das niedergeschlagene Phosphat. Ist das Mineralphosphat mit Quarz, Feldspat oder ähnlichen Mineralien verunreinigt, so verbleiben die genannten Verunreinigungen an der Anode ungel., und es wird ein ebenso reines und phosphorsäurereiches Phosphat gewonnen. Enthält dagegen das Mineralphosphat Eisenerz, so wird das Phosphat in geringem Mafse durch Eisenoxyd verunreinigt.

I. $\underset{\text{Mineralphosphat}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Überchlorsäure}}{4HClO_4} = \underset{\text{Monocalciumphosphat}}{CaH_4(PO_4)_2} + \underset{\text{Calciumperchlorat}}{2Ca(ClO_4)_2}$

II. $CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(ClO_4)_2 + 4NaOH = \underset{\text{Tricalcium-phosphat}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Natrium-perchlorat}}{4NaClO_4} + 4H_2O.$

Als Elektrolyt können z. B. 10—30%ig. Lsgg. von *Natriumchlorat* oder *Natriumperchlorat* angewendet werden; diese Salze sind hierfür besonders geeignet, da die Chlorsäure und die Überchlorsäure sll. Kalksalze liefern, und auch die Natriumsalze äufserst ll. sind, so dafs sie leicht von dem niedergeschlagenen Phosphat ausgewaschen werden können. Weiter werden sie durch die Elektrolyse nicht derart verändert, dafs sie unbrauchbar werden. Das Natriumchlorat wird bei dem Elektrolysieren allmählich zum gröfsten Teil in Natriumperchlorat umgewandelt; dieses Salz aber wird von dem elektrischen Strom gar nicht verändert.

Kl. 18a. Nr. 147311 vom 8/3. 1902. [4/12. 1903].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Eisenmangan unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien.* Ein *Manganoxyd* und *Eisenoxyd* enthaltendes *Manganerz* wird mit dem Sulfid oder in Ggw. von Kohle mit dem Sulfat eines Alkali- oder Erdalkalimetalles verschmolzen, worauf die erhaltene Schmelze in einem dicht verschlossenen *elektrischen Ofen*, der mit einer Niederschlagskammer in Verb. steht, reduziert wird, nachdem nur so viel Kohle zugesetzt ist, als zur Reduktion der Oxyde von Mangan u. Eisen erforderlich ist. Die beiden Phasen des Verf. werden durch folgende Gleichungen erläutert:

I. $3(MnO_2 + Fe_2O_3) + 5BaSO_4 + 9C = 3MnO \cdot BaO + 2Fe_2O_4 \cdot BaO + 5SO_2 + 9CO,$

II. $3MnO \cdot BaO + 2Fe_2O_4 \cdot BaO + 14C = (Mn_3C + 2Fe_3C) + 5BaO + 11CO,$

wobei das *Eisenmangan* als ein Doppelcarbid von Eisen und Mangan aufzufassen ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 209—11). In die Niederschlagskammer wird Wasserdampf eingeblasen, um dort, falls man mit *Alkalisulfid*, bezw. *Alkalisulfat* arbeitet, das gebildete und vergasende Alkali niederzuschlagen.

Kl. 22a. Nr. 147060 vom 11/2. 1903. [2/12. 1903].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol.* Schwarze, nachchromierbare, sekundäre Disazofarbstoffe aus *6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol* werden erhalten, indem man dessen Diazoverb. mit *1,6-*, bezw. *1,7-Naphtylaminsulfosäure* kombiniert und das erhaltene Zwischenprod. nach erneuter Diazotierung mit 1,4- und 1,5-Naphtolsulfosäure kuppelt. Die neuen Farbstoffe sind sowohl in Bezug auf Schönheit der Nuance, als auch durch ihre aufserordentliche Deckkraft den analogen nicht chlorierten Prodd. des Patentes 120980 (vgl. C. **1901**. II. 519) ganz wesentlich überlegen. Sie erzeugen schon mit 3% auf ungebeizter Wolle ein schönes, tiefes Schwarz, das durch Nachchromieren in seiner Nuance wenig verändert wird, dabei jedoch an Farbtiefe und Walkechtheit noch gewinnt. Das schon bekannte *6-Chlor-4-nitro-2-amidophenol* und das *4-Chlor-6-nitro-2-amidophenol*, F. 152°, erhältlich durch partielle Reduktion des entsprechenden Dinitroparachlorphenols, F. 80,9°, geben diese Resultate nicht. Das 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol, F. 130°, wird bei der Nitrierung von 6-Chlor-4-amidophenol, am besten in schwefelsaurer Lsg. erhalten.

Kl. 22a. Nr. 147530 vom 20/1. 1903. [16/12. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 146265 vom 19/12. 1902; vgl. C. **1903**. II. 1227.)

Dahl & Co., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus Acidyl-p-amidophenolen.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, dafs man das Acidyl-p-amidophenol durch substituierte Acidyl-p-amidophenole, in welchen eine Orthostellung zur Hydroxylgruppe unbesetzt ist, wie die *Acetyl-4-amidophenol-2-sulfosäure*, das *Acetyl-4-amido-2-chlorphenol* u. das *Acetyl-5-amido-2-kresol* ersetzt ist. — Acetylamidophenolsulfosäure, dargestellt durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine wss. Suspension von *Amidophenolsulfosäure* ($OH : NH_2 : SO_3H = 1 : 4 : 2$) in Ggw. von Natriumacetat, weifse Nadeln, in W. ll., schmelzen bei hoher Temperatur unter Zers. Acetylamido-o-chlorphenol, durch Kochen von *4-Amido-2-chlorphenol* mit Eg., in k. W. schwer, in h. ll. und kristallisiert daraus in weifsen Nadeln, F. 144°. Acetylamido-o-kresol, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf *5-Amido-2-kresol*, in h. W. zll. und kristallisiert daraus in weifsen Nadeln, F. 179°.

Kl. 22b. Nr. 147872 vom 25/10. 1902. [24/12. 1903].

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Der gelbe Körper, welcher gemäfs der Patentschrift 129845 (vgl. C. **1902**. I. 839) durch Oxydation des dort beschriebenen blauen Farbstoffes entsteht, und welcher durch Reduktion wieder in den letzteren übergeht, liefert nun bei Einw. von Chlorwasserstoffsäure, bezw. Bromwasserstoffsäure halogenhaltige blaue Farbstoffe, die die Eigenschaft haben, ungebeizte Baumwolle in der Küpe rein blau anzufärben, welche Färbungen sich jedoch vor den mit dem Farbstoff des Patentes 129845 hergestellten Färbungen durch ihre grofse Chlorechtheit auszeichnen. Das bei Einw. von Chlor erhaltene Prod. löst sich in organischen Lösungsmitteln leichter als das Prod. der Patentschrift 129845. Aus Chinolin kann es in schönen Nadeln erhalten werden. Die Farbe der Lsg. in Nitrobenzol, Anilin und Chinolin ist blau. Das mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Prod. löst sich in Schwefelsäure mit brauner, in Nitrobenzol, Anilin und Chinolin mit blauer Farbe.

Kl. 22b. Nr. 147945 vom 11/12. 1902. [21/12. 1903].

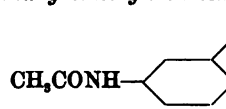
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe.* Das gemäfs den Patenten 76922, 79406 und 114264 (vgl. C. **1900**. II. 998) durch Behandeln von 1,8-Dinitronaphtalin in Schwefelsäurelsg. mit reduzierenden Agenzien erhaltene *Naphtasarinzwischenprodukt*, welches von dem aus dem 1,5-Dinitronaphtalin erhaltenen, in der Patentschrift 108551 (vgl. C. **1900**. I. 1184) beschriebenen Naphtazarinzwischenprod. verschieden ist (vgl. Patenschrift 76922; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 959 und C. **94**. II. 912), kann nun leicht durch *Natriumthiosulfat* in einen schönen echten Farbstoff übergeführt werden, wenn man eine Lsg. des Zwischenprod. in verd. Mineralsäure (z. B. Schwefelsäure) mit einer wss. Lsg. von Natriumthiosulfat unter Eiskühlung versetzt; die anfangs rote Farbe der Lsg. geht in Braun über, und es scheidet sich ein kristallinischer, violetter Nd. des neuen Farbstoffs aus, der ungebeizte Wolle in violetten Tönen anfärbt. Dieselben gehen durch Nachchromieren in Grünschwarz über, auf chromgebeizter Wolle erhält man mehr blauschwarze Färbungen. Die Thiosulfate, welche bei dem vorliegenden Verf. in verd. mineralsaurer Lsg. zur Anwendung gelangen, so dafs eine B. von Schwefelsesquioxyd von vornherein ausgeschlossen ist, dienen also nicht etwa als schwefelabgebende Verbb., wie bei dem Verf. des Pat. 77330 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 80), sondern es kommt ihnen eine ganz bestimmte eigenartige Wirkung zu. Es ergibt sich dieses u. a. auch daraus, dafs die nach dem vorliegenden Verf. entstehenden Farbstoffe verschieden von dem gemäfs Patentschrift 114264 resultierenden Prod. sind.

Kl. 22d. Nr. 146915 vom 2/2. 1902. [25/11. 1903].

Heinrich Löster, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen.* In gleicher Weise, wie nach Pat. 127361, Kl. 8k ein dem *Anilinschwarz* ähnlicher Körper durch Oxydation eines Gemenges von salzsaurem Anilin mit m-Nitroanilin erhalten wird, geben nun auch die Homologen des Anilins, wie *Toluidin*, ferner *Naphtylamine*, *p-Phenylendiamine*, *1-*, *2-*, *4-* und *1-*, *2-*, *5-Toluylendiamine*, *Amidophenols* und deren Homologe, *Amidodiphenylamine* etc., mit *Nitranilinen* gemengt, bei Einwirkung von Oxydationsmitteln Produkte, bei welchen der die Nitrogruppe enthaltende Kern in den Molekularkomplex des Oxydationsprod. einzutreten scheint. Auch diese Oxydationsprodd. geben nun, mit Schwefel u. Schwefelalkali verschmolzen, Farbstoffe, welche Baumwolle direkt in braunen, grünen u. schwarzen Tönen licht- und waschecht färben.

Kl. 22d. Nr. 146916 vom 16/10. 1902. [1/12. 1903].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.* Ein gelber Schwefelfarbstoff wird erhalten, wenn das *Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin* (s. nebenstehende Formel) mit Schwefel allein verschmolzen wird. Durch Nachbehandeln mit Kupfer- und Chromsalzen wird die Nuance vertieft und gleichzeitig die Echtheit der Färbungen erhöht, was bei dem Farbstoff aus Dinitrodiacetbenzidin gemäfs Pat. 82748 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 890 und C. **95**. II. 1104) nicht der Fall ist.



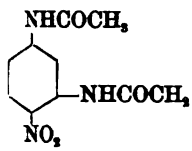
Kl. 22d. Nr. 147403 vom 9/4. 1903. [1/12. 1903].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe. Nitrodiacet-o-phenylendiamin* und *Nitrodiacet-p-toluylendiamin* (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 150 und TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 9), welche nach dem Verf. des Pat. 146916 (vgl. vorstehend) keine Schwefelfarbstoffe ergeben, liefern Farbstoffe, welche Baumwolle direkt in

sehr lebhaften gelben Tönen färben, wenn man der Schmelze *Benzidin* oder andere hochsiedende Basen, wie z. B. *α-Naphtylamin*, hinzufügt.

Kl. 22a. Nr. 147729 vom 23/1. 1903. [24/12. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 146916 vom 16/10. 1902; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.*



Beim Ersatz des Nitrodiacet-p-phenylendiamins durch das Nitrodiacet-m-phenylendiamin nebenstehender Konstitution (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1257) wird nun ebenfalls ein gelber Farbstoff erhalten, der sich von dem aus dem isomeren Ausgangsprod. hergestellten durch eine etwas gelbere Nuance unterscheidet.

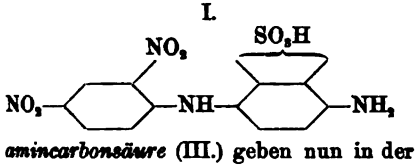
Kl. 22a. Nr. 147635 vom 3/1. 1901. [5/12. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 144119 vom 25/12. 1900; vgl. C. **1903**. II. 923.)

Richard Lauch, Berlin, *Verfahren zur Darstellung dunkelblauer bis schwarzer Schwefelfarbstoffe.* Ähnliche dunkelblaue bis schwarze schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe, wie die, welche gemäfs dem Hauptpatent durch Einw. von Schwefel, Schwefelalkalien und W. auf p-Amidodinitrodiphenylamin bei Temperaturen von 140—180° erhalten werden, können nun auch bei Temperaturen unter 140° bei längerer Dauer der Einw. dargestellt werden. Um die Schmelze entsprechend lange flüssig zu erhalten, ist wiederholtes Ersetzen des verdampften W. erforderlich. Auch kann man durch Zudecken des Schmelzekessels das Verdampfen des W. vermeiden. Am vorteilhaftesten u. bequemsten ist es, etwas mehr Verdünnungsmittel (Glycerin) als im Hauptpatent angegeben ist, anzuwenden.

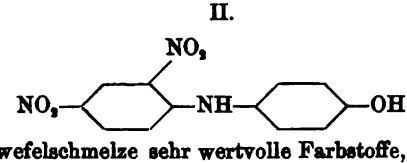
Kl. 22a. Nr. 147862 vom 4/12. 1900. [16/12. 1903].
(Zus.-Pat. zu Nr. 141970 vom 4/12. 1900; vergl. C. **1903**. I. 1383.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger substantiver Baumwollfarbstoffe.* Auch molekulare Gemische der *Dinitro-p-amidodiphenylaminsulfosäure* (I.) mit *Dinitrooxydiphenylamin* (II.), bezw. *Dinitro-p-oxydiphenyl-*

I.

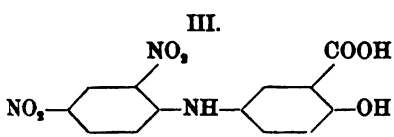


II.



aminearbonsäure (III.) geben nun in der Schwefelschmelze sehr wertvolle Farbstoffe, die, soweit man es bei dieser Farbstoffklasse beurteilen kann, einheitliche Farbstoffe sind und keinesfalls Gemische der aus den einzelnen Komponenten beim Verschmelzen für sich erhaltenen Prodd. vorstellen. Auch bei diesen Gemischen wird das technisch wertvolle Resultat nur erzielt, wenn die Schwefelschmelze unter Mitwirkung geringer Mengen Ätzalkali ausgeführt wird. Die oben genannten Gemische der Diphenylaminderivate werden erhalten durch Einw. von *Dinitrochlorbenzol*, $Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$, einerseits auf *p-Phenylendiaminsulfosäure*, andererseits auf *p-Amidosalicylsäure*, $NH_2 : OH : COOH = 1 : 4 : 5$, bezw. p-Amidophenol. Sie werden in bequemer Weise gewonnen, wenn man die *Azofarbstoffe aus der p-Nitranilin-o-sulfosäure* mit *Salicylsäure*, bezw. *Phenol* durch Reduktion spaltet, und diese Spaltungsprodd. mit molekularen Mengen Dinitrochlorbenzol in Ggw. alkal. wirkender Salze kondensiert.

III.



Kl. 22d. Nr. 147990 vom 4/9. 1901. [24/12. 1903].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung brauner, substantiver Schwefelfarbstoffe.* Baumwolle direkt braun färbende Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man *Toluylenrot, Neutralviolett, Diamidomethylphenazin* (LIEBIGs Ann. **236**. 343), bezw. deren *Sulfosäuren* mit Schwefel und Schwefelalkali behandelt.

Kl. 39b. Nr. 147994 vom 19/2. 1901. [30/12. 1903].

Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vorm. Menier J. N. Reithoffer, Harburg a/Elbe, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kaseïn.* Dem getrockneten Kaseïn des Handels kann die zum Formen erforderliche, beim Trocknen verloren gegangene, ursprüngliche Plastizität durch bloſses Befeuchten nicht wiedergegeben werden, so daſs ein unverhältnismäſsig hoher Druck u. Wärme nötig sind, um aus demselben homogene MM. zu erhalten, wobei man noch Gefahr läuft, daſs Farbe und Härte der Gegenstände durch die gesteigerte Hitze leiden. Die Herst. der ursprünglichen Plastizität gelingt nun durch Befeuchten des getrockneten *Kaseïns* mit einer schwachen oder sehr verd. S., z. B. der Essigsäure des *Sauers der Molkereien*, statt mit reinem Wasser.

Bibliographie.

Autenrieth, W., Die Auffindung der Gifte und stark wirkender Arzneistoffe. 3., vermehrte Auflage. Tübingen 1903. gr. 8. XI u. 199 SS. m. 14 Abbildungen. Mark 4,50.

Bersch, J., Zellulose, Zelluloseprodukte und Kautschukpräparate, Wien 1904. 8. VIII und 396 SS. mit 41 Abbidungen. Mark 6.

Bloch, E., Alfred Werners Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der carbocyklischen Verbindungen. Wien 1903. 8. IV und 87 SS. mit 3 Tafeln. Mark 3.

Blochmann, R., Luft, Wasser, Licht und Wärme. 9 Vorträge aus dem Gebiete der Experimentalchemie. 2. Auflage. Leipzig 1903. 8. VI und 152 SS. mit Holzschnitten. Leinenband. Mark 1,15.

Bloxam, C. L., Chemistry, inorganic and organic. 9. edition, revised by J. M. THOMSON and A. G. BLOXAM. London 1903. 8. with illustrations. cloth. Mark 18,50.

Boehm, R., Lehrbuch der allgemeinen und speziellen Arzneiverordnungslehre für Ärzte und Studierende auf Grundlage des Deutschen Arzneibuches (Pharmacopoea Germanica, ed. IV.), der Pharmacopoea Austriaca (ed. VII. cum supplementis), der Pharmacopoea Helvetica (ed. III.) und mit Berücksichtigung neuer Medikamente. 3., völlig umgearbeitete Auflage. Jena 1903. gr. 8. IX und 334 SS. Mark 6.

Borchers, W., Elektro-Metallurgie. Die Gewinnung der Metalle unter Vermittlung des elektrischen Stromes. 3., vermehrte u. völlig umgearbeitete Auflage. Abteilung II. Leipzig 1903. gr. 8. SS. VIII und 289—578 mit 85 Abbildungen. Mark 11.

Das jetzt vollständige Werk, 586 SS. mit 255 Abbildungen. Mark 20.

Schluſs der Redaktion: den 4. Januar 1904.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Wir erlauben uns auf diese interessante Arbeit des kürzlich verstorbenen Verfassers neuerdings hinzuweisen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases

auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 30 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Der Vorzug dieser gründlichen Anleitung zum Glasblasen besteht darin, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft und sich daher allen Laboratorien zur Anschaffung bestens empfiehlt.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabriki Quecksilberpräparate.

Von ersten, leistungsfähigen **Fabriken** der **pharmazeutisch-technischen** und verwandten Branchen übernimmt den

Verkauf

ihrer Artikel eine alte, renommierte Apotheke mit bedeutendem Handverkauf in einer gut frequentierten Stadt Bayerns. Kauf gegen Kasse.

Bedingungen sind der **Alleinverkauf am Platz** und **ausgedehnte Reklame durch Annoncen.** Gefl. Angebote sub **M. L. 6265** an **Rudolf Mosse, München,** erbeten.

Zu kaufen gesucht ältere und neuere Bände des

Chem. Centralblatts

und von

Liebig's Annalen.

Offerten sub **B. S. 117** an die **Exped. Berlin NW. 6,** Karlstrasse 11.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 4. S. 237—336.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Cantor (M.), Neues Widerstandsgefäß 237.
Christ (G.) & Co., Neue Laboratoriumsvakuumpumpe 237.
Wiedmann (F.), Schutztrichter zum Liebigschen Kühler 237.
Thoms (H.), Neuer Schüttelschießofen 237.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stieglitz (J.) und Earle (R. B.), Stereoisomere Chloriminosäureester 238. — B. von Acylalkylharnstoffen bei der HOFMANNschen Rk. 239. Diacylchloramine 241.
Hughes (R. J.), Beziehungen zwischen den Atomgewichten 241.
Centnerszwer (M.), Kritische Temperatur der Legg. 241.
Grassi (H.), Theorie der galvanischen Polarisation 242.
Berthelot, Elektromotorische Kräfte, die aus der Berührung und Wechselwirkung von Fll. resultieren 243.
Lobry de Bruyn (C. A.), Befördern die Ionen das Lösungsmittel im Verlauf der Elektrolyse? 243.
Bloch (E.), Ionisierung durch Phosphor 243.
Blondlot (R.), Aussendung der n-Strahlen durch verschiedene Körper 243.
Charpentier (A.), Aussendung von n-Strahlen durch den menschlichen Organismus 243.
Zahn (H.), n-Strahlen 244.
Luther (R.) und Uschkoff (W. A.), Chemische Wirkung der Röntgenstrahlen 244.
Regner (K.), Widerstandsänderung von wässerigen Salzlsgg. durch Bestrahlung 244.
Deslandres (H.), Linien- und Bandenspektren 245.
Formánek (J.), Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektra der Rosanilinfarbstoffe 245.
Guillaume (Ch. É.), Anwendung der Nickelstahle 245.
Skrabal (A.), Katalyse und die Theorie der Oxydatiosprozesse 245.

Anorganische Chemie.

Carrara (G.) und Bringhenti (A.), Ionen des Wasserstoffsuperoxyds 246.
Sartorius, Schwefelwasserstoffdarst. 246.
Andrews (L. W.), Darst. von reinem Jod 246.
Schenck (R.), Phosphor 247.
Blix (M.), Einw. von Schwefelwasserstoff auf

Siliciumtetrabromid bei Ggw. von $AlBr_3$; Entstehung von Siliciumsulfoharnstoff, $SiS(NH_2)_2$, aus dem Siliciumsulfobromid, $SiSBr_2$ 248.
Blix (M.) u. Wirbelauer (W.), Siliciumsulfochlorid, $SiSCl_2$, Siliciumimid, $Si(:NH)_2$, Siliciumstickstoffimid (Silicam), Si_2N_3H, und Siliciumstickstoff, Si_3N_4 248.
Jaques (A.), Zers. von Natriumthiosulfat durch Hitze 249.
Lobry de Bruyn (C. A.), Hydrate des Nickelsulfats und der Methylalkohol 249.
Lobry de Bruyn (C. A.) u. Jungius (C. L.), Zustand der Nickelsulfathydrate in methylalkohol. Lsg. 250. — Elektrische Leitfähigkeit der Nickelsulfathydrate in methylalkohol. Lsg. 251.
Schreinemakers (F. A. H.), Wirkung von Schwefelsäure auf Bleichlorid 251.
Kassner (G.), B. von Mennige durch Licht und Luft 251.
Reychler (A.), Existenz eines monoammoniakalischen Silbernitrats 252.
Blake (J. C.), Zus. von Bredigs Silberhydrosol 252.
Girard (J.), Kupfersalze und die Färbung metallischer Oberflächen mit Hilfe von Hyposulfitdoppelsalzen 253.
Miolati (A.), Gelbe Phosphormolybdänsäure 253.
Chilesotti (A.), Elektrolytische Reduktion der sauren Lsgg. von Molybdänsäureanhydrid und einige Verbb. des Molybdäntrichlorids 254.
Blake (J. C.), Verhalten kolloidaler Goldlsgg. gegen den elektrischen Strom und gegen Elektrolyte 254.
Matignon (C.), Einw. des Sauerstoffsalzsäuregemisches auf einige Metalle 254.
Chabrié (C.) u. Bouchonnet (A.), Darst. des Iridiumsesquiselenids 255.

Organische Chemie.

Mascarelli (L.), Einw. von Salpetersäure auf Acetylen 255.
Oddo (G.), Direkte Chlorierung der einfachen Äther 256.
Varenne (E.) und Godefroy (L.), Hydrate des Äthylalkohols 256.
Dutoit (P.) und Fath (A.), Polymerisation und Dissociationsvermögen der Oxime 256.
Bouveault (L.), Darst. der Aldehyde 257.
Carré (P.), Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin 257.
Guérin (G.), Undecylmethylketon 258.
Colson (A.), Erdalkaliacetate 258.
Sernow (W.), α-Jodpropionsäure 259.
Guérin (G.), Derivv. der Laurinsäure 259.
Egoroff (J.), Einw. von Stickstoffperoxyd auf Allylessigsäure, ihren Äthylester und auf Propylidenessigsäure und ihren Äthylester 259. — Einw. von Stickstoffperoxyd auf Öl- und Elaidinsäure 260.
Guérin (G.), α-Hydroxylaurinsäure 261.
Ehrenfeld (R.), Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit von Salzlsgg. durch Alkalilauge 261.
Dubreuil (L.), Einw. der Brom- und Dibrombernsteinsäure auf die Pyridin- und Chinolinbasen 262.
Klages (A.) u. Margolinsky (S.), Synthese von Betainen aus dialkylierten Aminonitrilen 262.
Mathewson (C. H.) u. Wells (H. L.), Jodcyanide von Kalium und Cäsium 263. — Verb. von Quecksilbercyanid und Cäsiumjodid 263.
Meisenheimer (J.), Reduktion der Dinitrobenzole 264.
Errera (G.) und Maltese (R.), Derivv. des m-Xylols 264.
François (M.), Merkurammoniumjodide der primären und tertiären Amine 266.
Brenans (P.), Neues Trijodphenol 266.
Jacobson (P.), Frans (G.) und Hönigsberger (F.), Saure Reduktion des o-Äthoxy- und m-Methoxyazobenzols 266.
Jacobson (P.) und Loeb (A.), Verbb. aus der Metareihe des Diphenyls und Konstitution der aus parasubstituierten Hydrazoverbb. entstehenden Diphenylbasen 268.
Jacobson (P.) und Hönigsberger (F.), m-Oxyazobzl. und Konstitution der p-Oxyazokörper 270. — Diaminophenole 273.
Dekker (H.) und Salonina (B.), Nitrosophenolfarbstoffe 273.
Gattermann (L.) und Maffezzoli (F.), Darst. von Aldehyden aus Organomagnesiumverbb. 273.
Tiffeneau (M.), Wanderung der Phenylgruppe 274.
Chambers (V. J.), Einw. von Phenolen und AA. auf die Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure 274.
Wilson (F. D.), o-Sulfaminbenzoesäure und o-Carbaminbenzolsulfosäure 276.
Purgotti (A.) und Lunini (C.), Derivv. der o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure 277.
Heller (G.), Geschichte des Anthranils 278.
Sabatier (P.) und Senderens (J. B.), Direkte Darst. von Cyklohexanol und Cyklohexanon aus Phenol 279.
Gerber, Chemie der Terpene und äth. Öle 280.
Chuit (Ph.), Chemisch reines α- und β-Jonon, ihre Trennung und ihre Disulfitverbb. 280.
de Laire & Co., Chemisch reines α- und β-Jonon 282.
Konowalow (M.), Einw. von Salpetersäure auf Ketone $C_{10}H_{16}O$ der Terpenreihe 282.
Minguin (J.), Stereoisomerie bei den Estern der substituierten Kampfocarbonsäuren und der Methylhomokampfersäure. Äthylkampfocarbonsäure 282.
Urban (W.), Darst. von Löffelkrautöl und -spiritus aus dem Samen von Cochlearia officinalis 283.
Norris (J. F.) und Twieg (W. C.), Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor-

benzol mittels der Friedel-Craftschen Rk. 283.
Delange (R.), Umwandlung des Benzophenons in Triphenylcarbinol 284.
Meisenheimer (J.) u. Witte (K.), Reduktion von 2-Nitronaphtalin 284. — Einw. von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphtalin 286.
Angeli (A.), Angelico (F.) u. Scurti (F.), Hydroxamsäuren 288.
Vesterberg (A.), Reten aus Abiëtinsäure 288.
Lauth (Ch.), Beständige, sich vom α-Aminoanthrachinon ableitende Azofarbstoffe 289.
Kaufler (F.), Azo- und Azomethinderivv. des β-Aminoanthrachinons 289.
Iljinsky (M.), Darst. isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse 290.
v. Küylenstjerna (K. G.), Enthält Capaloin Methoxyl? 291.
Chavanne (G.), Ester der Isobrenzschleimsäure 291.
Mascarelli (L.) u. Testoni (G.), α-Methylpyrrolin und α-N-Dimethylpyrrolin 292.
Bülow (C.) und Issler (G.), Derivv. des 7-Oxychinolins 292.
Moureu (Ch.) u. Valeur (A.), Sparteïn 293.
Ullmann (F.) u. Mauthner (F.), Oxydation von substituierten o-Phenylendiaminen 293.
Wolff (L.) und Lindenhayn (H.), Triazine 295.
Abderhalden (E.), Hydrolyse des Edestins 295.
Kossel (A.), Salmin 296.

Physiologische Chemie.

Charabot (E.) u. Laloue (G.), B. und Verteilung einiger organischer Substanzen beim Mandarinenbaum 296.
Kastle (J. H.) und Clark (M. E.), V. von Invertase in Pflanzen 296.
Loew (O.), Giftwirkung der Salze des Magnesiums, Strontiums und Bariums auf Pflanzen 296.
Bruch (P.), Giftwirkung der Salze des Magnesiums, Strontiums und Bariums auf Pflanzen 297.
Moll (L.), Künstliche Umwandlung von Albumin in Globulin 297. — Blutveränderungen nach Eiweißinjektionen 297.
Brauer (L.), Leberunterss. 298.
Fischer (E.) u. Abderhalden (E.), Verdauung des Kaseïns durch Pepsinsalzsäure und Pankreasfermente 298.
Hürthle (K.), Reizwirkung des Ammoniaks auf Skelettmuskeln 299.
Trunz (A.), Mineralische Bestandteile der Kuhmilch und ihre Schwankungen im Verlaufe einer Laktationsperiode 299.
Kanitz (A.), Einfluß der Wasserstoffionen auf die Invertase des Aspergillus niger 299.
Buchner (E.) und Meisenheimer (J.), Enzyme von Monilia candida und einer Milchzuckerhefe 300.
Arnheim (J.), Autolyse 300.
Beger (C.), Stickstoffgehalt und Löslichkeit stickstoffhaltiger Bestandteile in Pepsinsalzsäure sowohl im frischen wie im präparierten Hammelkot 301.
Hofbauer (J.), Aufnahme des Eisens durch die menschliche Placenta aus dem maternen Blute 301.
Rosemann (R.), A. als Nahrungsstoff 301.
Janssen (J.), Spektroskopische Unters. des Blutes 302.
Kanger (A.), Steigerung der Harnsäureausscheidung bei Katzen durch Einfuhr reiner Harnsäure per os 302.
Hupfer (F.), Einw. von Chinasäure auf die Ausscheidung der Harnsäure und Hippursäure 302.
Kanitz (A.), Antifermente 302.
Müller (A.) und Saxl (P.), Chorausscheidung im Harn und ihre Beziehung zur Verdauung 302.
Arnheim (J.) u. Rosenbaum (A.), Zuckerzerstörung im Tierkörper durch Fermentwirkung (Glykolyse) 303.
Fromm (E.) und Clemens (P.), Verhalten des Sabinols im Tierkörper 303.
Totze (M.), Verbleib des Morphins im tierischen Organismus 304.
Schwarz (G.), Wirkung der Radiumstrahlen 304.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Rubner (M.), Energieverbrauch im Leben der Mikroorganismen 305.
Van Delden (A.), Sulfatreduktion durch Bakterien 305.
Löwenstein (E.), Katalasen in Bakterienfiltraten 306.
Troili-Petersson (G.), Mikroorganismen des schwedischen Güterkäses 306.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Lewkowitsch (J.), Indische Öle 306.
Fahrion (W.), Zus. des Leinöls und Best. der gesättigten Fettsäuren 306.
Mann (E. W.), Lebertran und seine Verfälschungsmittel 307.
Manceau (É.), Chemische Eigenschaften der Weine, welche von vom Meltau befallenen Weinstöcken stammen 307.
Tichomirow (W.), Russischer Safran 308.

Pharmazeutische Chemie.

Hirschsohn (E.), Knochenteer 308.
Greenish (H. G.), Pharmazie der Kamillenblüten 308.
Umney (J. C.), Die Asche gewisser Drogen 308.
Weis (E.), Eigentümliche Verfälschung von Asa foetida 308.
Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 309.
Langkopf (O.), Liquor ferri subacetici 309.
Hirschsohn (E.), Hydrargyrum carbolicum 309.
Kollo (C.), Identitätsnachw. organischer Arzneimittel gestützt auf Immediatanalyse 310.

Agrikulturchemie.

Ulbricht (R.), Kalkreiche natürliche Vorkommnisse der Provinz Brandenburg 310.

Montanari (C.), Nährwert des Destillationsrückstandes des A. aus türkischem Weizen 310.

Lemmermann (O.) u. Linkh (G.), Einfluß der Futtermittel auf die Milchsekretion und die Zus. der Milch 310.

Lemmermann (O.) u. Moszeik (F.), Einfluß der Futtermittel auf die Beschaffenheit des Milchfettes 311.

Lemmermann (O.) u. Linkh (G.), Einfluß der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes 311.

Mineralogische und geologische Chemie.

Gorgeu (A.), Künstliche quadratische Spinellen vom Hausmannittypus 312. — Schwedische Hausmannite 312.

Gawalowski (A.), Analyse des Beloweser Ida-Säuerlings 313.

Griffiths (A. B.), Vulkanische Aschen des Mont Pelée, Martinique 313.

Analytische Chemie.

Sander (C.), Bereitung und Verwendung gesättigter Schwefelwasserstofflsgg. in der Analyse 313.

Brame (J. S. S.) und Cowan (W. A.), Vergleich verschiedener Kalorimetertypen 313.

v. Czadek (O.), Trinkwasserunters. 316.

Drawe (P.), Härtebest. in Wässern 316.

Procter (H. R.), Härtebest. in Wässern 316.

Venturi (G. A.), Nachw. von freier Schwefelsäure im Essig 316.

Arnold (C.) und Mentzel (C.), Quantitative Jodbest. in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten 317.

Svoboda (H.), Unbrauchbarkeit der sog. „Maercker-Bühringschen Lsg." bei der Best. der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen 317.

Böttcher (O.), Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen 317.

Donath (E.), Best. der Kieselsäure neben Silikatgemischen 318.

Baroni (E.), Schnelle Analyse der Pottasche (käufliches Kaliumcarbonat) 318.

Jaboulay (E.), Best. des Chroms im Stahl 318.

Artmann (P.), Meßgefäß für die maßanalytische Best. des Mn nach Schneider 319.

Goldschmidt (C.), Rkk. mit Formaldehyd 319.

Haas (B.), Alkoholbest. mittels des Ebullioskops 319.

Menger (A.), Nachw. von Gallusgerbsäure auf der Faser 319.

Marpmann (G.), Prüfung und Beurteilung des Bienenhonigs 319.

Kollo (C.), Unterscheidung roher Milch von gekochter 320.

Focke (C.), Wertbest. der Digitalisblätter und Verhältnis des Giftwertes zum Digitoxingehalt 320.

Chierego (U.), Best. des Gehaltes an Terpentinöl in mit diesem Mittel denaturiertem Branntwein 321.

Raehlmann (E.), Ultramikroskopische Unters. von Lsgg. der Albuminsubstanzen und Kohlehydrate und neue optische Methode der Eiweißbest. bei Albuminurie 321.

Technische Chemie.

Ohlmüller, Gutachten, betreffend die Beseitigung der Kanalabwässer der Residenzstadt Schwerin. — Gutachten über die Einleitung des Mainzer Kanalwassers einschließlich der Fäkalien in den Rhein 322.

Rubner und Schmidtmann, Gutachten über die Einleitung der Mannheimer Kanalwässer in den Rhein 323.

Heraeus (W. C.), Konzentration von Schwefelsäure 324.

Schön (H.), Kalksandsteinfabrikation 324.

Schoch, Kalksteinfabrikation 324.

Neumann (B.), Metallurgie und Hüttenkunde 324.

Doanides (J. P.), Lsg. von Silber aus blei- und silberhaltigen Mineralien durch die Waschwässer 325.

Knoch (C.), Milchzucker-Fabrikation 325.

Heinzelmann (G.), Spiritus- und Preßhefenfabrikation 325.

Ergebnisse der Weinstatistik für 1901 und 1902. 325.

Bornemann (G.), Fette und fette Öle 325.

Schnabel (E.), Reduktionsvermögen der Hilfsbeizen 325.

Schwalbe (C.), Farbstoffe 326.

Löbel (L.), Ersatz von Alkalien durch Ketone und Aldehyde in photographischen Entwicklern 326.

Sievern (K.), Textilindustrie 326.

Paessler (J.), Verhalten von Myrobalanen-Extrakten bei der Aufbewahrung unter verschiedenen Verhältnissen 326.

Lindet (L.), Alte Brote 326.

Patente.

Rudelius (J. I.) u. Boklund (A. F.), Abscheiden von Luft und Gasen aus Fll. 327*.

Maybluh (Ch. F.), Entschwefelung von neben Schwefel teerige Bestandteile enthaltenden Massen, insbesondere von gebrauchter Gasreinigungsmasse 327*.

Posternak (S.), Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen, assimilierbaren Phosphorverb. 327*.

Aktien-Gesellschaft der Revaler chemischen Fabrik Richard Mayer, Darst. von Alkali- oder Erdalkaliantimonlaktaten 328*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Trimethylcyklohexenoncarbonsäureestern 328*.

Basler Chemische Fabrik, Darst. von Monoamido- und Monoxyanthrachinon und von Halogenderivv. derselben 328*.

Syndicat de l'acier Gérard (société civile d'études), Darst. der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen 329*.
Cassella (L.) & Co., Darst. von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen 330*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Darst. von Baumwolle direkt bläulicholivgrün bis olivgelbbraun färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen 330*.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. von Indigo in trockenen Stücken 331*.
Gronewald & Stommel, Darst. benzin- und fettlöslicher Farbstoffe 331*.
Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Darst. leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher ätherischer Öle 332*.
Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und AA. 332*.
Emmerich (R.), Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitskulturen bereiteten bakterientötenden Stoffen aus ihren Lagg. in festem, haltbarem Zustande 332*.
Kalle & Co., Darst. eines Heilserums 332*.
Sachsse (E.) & Co., Darst. des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des Blutegels 333*.
Kurtek (A.), Verfahren, Sera für den Nachw. bestimmter Blutarten herzustellen 333*.
Konstanti (A.), Gewinnung eines möglichst nährstoffreichen Getreidemehles von hoher Backfähigkeit 333*.
Emmerich (R.), Haltbarmachung von Fleisch in rohem Zustande 333*.
Herzfeld (J.), Konservierung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels Kohlensäure unter Druck 334*.
Thiessen (W.), Darst. keimfreier Butter 334*.
Bernegau (L.), Darst. halt- und kochbarer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb 334*.
Willens (J.), Gewinnung von Kleber in unveränderter Form 334*.
Laves (E.), Darst. eines Eiweißpräparates aus Vogeleiern 334*.
Elektro- u. Photochemische Industrie, G. m. b. H., Darst. von lichtempfindlicher Halogensilbergelatine 335*.
Koschmieder (H.), Reinigen und Sterilisieren von W. und anderen Fll. unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft 335*.
Breyer (H.) u. Jurnitschek von Wehrstedt (A.), Reinigung von Rohwasser durch Zusatz eines pulverförmigen Materials 335*.
Bayer (A.), Reinigung von mit Metall, vorzugsweise Zinkstaub, in alkal. Lag. vorbehandelten, städtischen u. gewerblichen Abwässern u. anderen eiweißhaltigen Fll. 336*.
Gotsche (O.), Abpress. v. Rübenschnitzeln 336*.
Winter (H.), Darst. von kolonialzuckerähnlichen Prodd. aus Rübenzucker 336*.
Bibliographie 336.

Namenregister.

Abderhalden, E. 295. 298.
Aktien-Gesellschaft der Revaler chemischen Fabrik Richard Mayer 328.
Andrews, L. W. 246.
Angeli, A. 288.
Angelico, F. 288.
Arnheim, J. 300. 303.
Arnold, C. 317.
Artmann, P. 319.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 331.
Baroni, E. 318.
Basler Chemische Fabrik 328.
Bayer, A. 335.
Beger, C. 301.
Bernegau, L. 334.
Berthelot 243.
Blake, J. C. 252. 254.
Blix, M. 248.
Bloch, E. 243.
Blondlot, R. 243.
Böttcher, O. 317.
Boklund, A. F. 327.
Bornemann, G. 325.
Bouchonnet, A. 255.
Bouveault, L. 257.
Brame, J. S. S. 313.
Brauer, L. 298.
Brenans, P. 266.
Breyer, H. 335.
Bringhenti, A. 246.
Bruch, P. 297.
Buchner, E. 300.
Bülow, C. 292.
Cantor, M. 237.
Carrara, G. 246.
Carré, P. 257.
Cassella, L. & Co. 330.
Centnerszwer, M. 241.
Chabrié, C. 255.
Chambers, V. J. 274.
Charabot, E. 296.
Charpentier, A. 243.
Chavanne, G. 291.
Chierego, U. 321.
Chilesotti, A. 254.
Christ, G. & Co. 237.
Chuit, P. 280.
Clark, M. E. 296.
Clemens, P. 303.
Colson, A. 258.
Cowan, W. A. 313.
Czadek, O. v. 316.
Dekker, H. 273.
Delange, R. 284.
Deslandres, H. 245.
Doanides, J. P. 325.
Donath, E. 318.
Drawe, P. 316.
Dubreuil, L. 262.
Dutoit, P. 256.
Earle, R. B. 238. 239.
Egoroff, J. 259. 260.
Ehrenfeld, R. 261.
Elektro- u. Photochem. Industrie, G. m. b. H. 335.
Emmerich, R. 332. 333.
Errera, G. 264.
Fahrion, W. 306.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 328.
Fath, A. 256.
Fischer, E. 298.
Focke, C. 320.
Formánek, J. 245.
François, M. 266.
Franz, G. 266. 267.
Fromm, E. 303.
Gattermann, L. 273.
Gawalowski, A. 313.
Gerber 280.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel 330.
Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslich. Mineralöle u. KW-stoffe, G. m. b. H. 332.
Girard, J. 253.
Godefroy, L. 256.
Goldschmidt, C. 319.
Gorgeu, A. 312.
Gotsche, O. 336.
Grassi, H. 242.
Greenish, H. G. 308.
Griffiths, A. B. 313.
Gronewald & Stommel 331.
Guérin, G. 258. 259. 261.
Guillaume, Ch. E. 245.
Haas, B. 319.
Heinzelmann, G. 325.
Heller, G. 278.
Heraeus, W. C. 324.
Herzfeld, J. 334.
Hirschsohn, E. 308. 309.
Hönigsberger, F. 266. 267. 270. 273.
Hofbauer, J. 301.
Hürthle, K. 299.
Hughes, R. J. 241.
Hupfer, F. 302.
Iljinsky, M. 290.
Isaler, G. 292.
Jaboulay, E. 318.
Jacobson, P. 266. 268. 270. 273.
Janssen, J. 302.
Jaques, A. 249.

Jungius, C. L. 250. 251.
Kalle & Co. 332.
Kanger, A. 302.
Kanitz, A. 299. 302.
Kassner, G. 251.
Kastle, J. H. 296.
Kaufler, F. 289.
Klages, A. 262.
Knoch, C. 325.
Kollo, C. 310. 320.
Konowalow, M. 282.
Konstanti, A. 333.
Koschmieder, H. 335.
Kossel, A. 296.
Küylenstjerna, K. G. v. 291.
Kunz, R. 269.
Kurtek, A. 333.
Laire, de & Co. 282.
Lalone, G. 296.
Langkoof, O. 309.
Lauth, Ch. 289.
Laves, E. 334.
Lemmermann, O. 310. 311.
Lewkowitsch, J. 306.
Lindenhayn, H. 295.
Lindet, L. 326.
Linkh, G. 310. 311.
Lobry de Bruyn, C. A. 243. 249. 250. 251.
Loeb, A. 268.
Löbel, L. 326.
Loew, O. 296.
Löwenstein, E. 306.
Lunini, C. 277.
Luther, R. 244.
Maffezzoli, F. 273.
Maltese, R. 264.
Manceau, É. 307.
Mann, E. W. 307.
Margolinsky, S. 262.
Marpmann, G. 319.
Mascarelli, L. 255. 292.
Mathewson, C. H. 263.
Matignon, C. 254.
Mauthner, F. 293.
Maybluh, Ch. F. 327.
Meisenheimer, J. 264. 284. 286. 300.
Menger, A. 319.
Mentzel, C. 317.
Minguin, J. 282.
Miolati, A. 253.
Moll, L. 297.
Montanari, C. 310.
Moszeik, F. 311.
Moureu, Ch. 293.
Müller, A. 302.
Neumann, B. 324.
Norris, J. F. 283.
Oddo, G. 256.
Ohlmüller 322.
Paessler, J. 326.
Posternak, S. 327.
Procter, H. R. 316.
Purgotti, A. 277.
Raehlmann, E. 321.
Regner, K. 244.
Remsen 274.
Reychler, A. 252.
Rosemann, R. 301.
Rosenbaum, A. 303.
Rubner, M. 305. 323.
Rudelius, J. I. 327.
Sabatier, P. 279.
Sachse, E. & Co. 333.
Sander, C. 313.
Sartorius 246.
Saxl, P. 302.
Schenck, R. 247.
Schmidtmann 323.
Schnabel, E. 325.
Schoch 324.
Schön, H. 324.
Schreinemakers, F. A. H. 251.
Schwalbe, C. 326.
Schwarz, G. 304.
Scurti, F. 288.
Senderens, J. B. 279.
Sernow, W. 259.
Sievern, K. 326.
Skrabal, A. 245.
Solonina, B. 273.
Stieglitz, J. 238. 239.
Svoboda, H. 317.
Syndicat de l'acier Gérard (société civile d'études) 329.
Testoni, G. 292.
Thiessen, W. 334.
Thoms, H. 237.
Tichomirow, W. 308.
Tiffeneau, M. 274.
Totze, M. 304.
Troili-Petersson, G. 306.
Trunz, A. 299.
Twieg, W. C. 283.
Ulbricht, R. 310.
Ullmann, F. 293.
Umney, J. C. 308.
Urban, W. 283.
Uschkoff, W. A. 244.
Valeur, A. 293.
Van Delden, A. 305.
Varenne, E. 256.
Venturi, G. A. 316.
Vereinigte Chemische Werke, A.-G. 332.
Vesterberg, A. 288.
Weis, E. 308.
Wells, H. L. 263.
Wiedmann, F. 237.
Willens, J. 334.
Wilson, F. D. 276.
Winter, H. 336.
Wirbelauer, W. 248.
Witte, K. 284. 286.
Wolff, L. 295.
Zahn, H. 244.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 11. Februar 1904.

4a. Z. 3956. **Bunsenbrenner**, Teleskopisch ausziehbarer —. Ernst Zimmermann, Hanau a. M. 25/7. 1903.

8n. H. 29185. **Reserven**, Verfahren zur besseren Fixierung von auf Gewebe aufgedruckten —. Hermann Habich, Veckerhagen a. Weser. 22/10. 1902.

12h. H. 28279. **Körper**, Verfahren zum Brennen von — aus Kohle mit Hilfe des elektrischen Stromes. Charles Martin Hall, Niagara-Falls. 6/6. 1902.

12o. M. 22900. **Monojodkampfer**, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 2/2. 1903.

26d. F. 16890. **Cyanverbindungen**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Cyan und Ammoniak enthaltenden Gasen. Walther Feld, Hönningen a. Rh. 31/10. 1902.

38h. R. 16053. **Hölzer**, Verfahren zur Konservierung von —. Carl Friedr. Reichel, Grüna i. S. 11/11. 1901.

39b. L. 16986. **Hornartige Produkte**, Verfahren zur Herstellung —; Zus. z. Pat. 145106. Dr. L. Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 9/7. 1902.

40a. A. 9875. **Kupfer**, Verfahren zur Gewinnung von — in Form fertiger Handelsware durch Elektrolyse von Kupferlaugen unter Anwendung einer löslichen Anode ohne äussere Stromzufuhr. L'Auto-Métallurgie Société Anonyme, Brüssel. 9/10. 1902.

40a. G. 17604. **Kupfererze**, Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von oxydischen und kohlensauren — mittels schwefliger Säure. Von Gernet Copper Ltd., London. 12/11. 1902.

21. Januar 1904.

12m. S. 18062. **Bariumoxyd**, Verfahren zur Herstellung von porösem —. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 30/5. 1903.

12p. D. 13002. **α-Naphtalid**, Verfahren zur Darstellung eines — des α-Naphtisatins und eines β-Naphtalids des β-Naphtisatins. Dr. Camille Dreyfus und Henry Dreyfus, Basel. 8/11. 1902.

12q. C. 11513. **Rufigallussäurealkyläther**, Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der —. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 28/2. 1903.

12q. R. 17995. **3,4-Diaminobenzoësäure**, Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der —. Dr. Eduard Ritsert und Dr. Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M. 6/4. 1903.

18c. E. 8804. **Oberflächenkohlung**, Verfahren der — von Eisen und Stahl mittels Karbiden. Dr. Ewald Engels, Düsseldorf. 12/11. 1903.

30h. R. 18151. **Anästhetikum**, Verfahren zur Herstellung eines haltbaren —. Dr. Eduard Ritsert, Frankfurt a. M. 7/5. 1903.

30h. T. 8996. **Leicht emulgierbare Öle**, Verfahren zur Herstellung —. Karl Fr. Töllner, Bremen. 13/6. 1903.

32a. G. 16026. **Glas**, Verfahren zur Herstellung von — durch Schmelzen des Glassatzes mittels elektrischen Stromes. Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elek-

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. Nr. 4. 27. Januar.

Apparate.

Mathias Cantor, *Ein neues Widerstandsgefäfs.* Es besteht aus drei übereinander gelagerten Kugeln von ca. 80, 30 und 30 ccm Inhalt; die Kugeln sind durch Hälse verbunden, die eine Teilung in $^1/_{10}$ ccm tragen. Die unterste Kugel endet in einen Hahn und enthält die durch Glaskrallen fixierten, vertikalen Pt-Elektroden, deren Zuführungsdrähte durch zugeschmolzene Glasröhren isoliert sind und in Hg-Näpfe tauchen. Der App. erlaubt, genau meſsbare, successive Verdünnungen der zu untersuchenden Lsgg. im App. selbst vorzunehmen, ohne das Gesamtvolumen der Lsg. und damit die Widerstandskapazität des Apparates zu variieren, schlieſslich läſst sich der App. leicht reinigen, da man W. hindurchströmen lassen kann. (Z. f. Elektrochemie **9**. 922. 19/11. [20/8. 1903.] Straſsburg. Phys. Inst.) ROTH-Berlin.

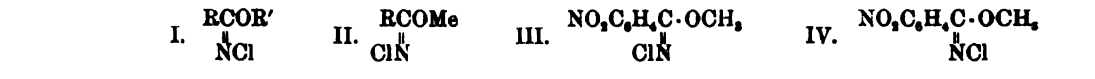
Gustav Christ & Co., *Neue Laboratoriumsvakuumpumpe.* Die Firma hat eine Kolbenluftpumpe zum Laboratoriumsgebrauch gebaut, welche durch Elektromotor, Wasserturbine, Heiſsluftmotor oder auch Handbetrieb betrieben werden kann und einen absoluten Druck von 28 mm Quecksilbersäule zu erreichen gestattet. Die Pumpe kann auch zum Zusammenpressen von Luft und Gasen dienen und wird in verschiedenen Gröſsen gebaut. (Chem.-Ztg. **27**. 1152. 25/11. 1903. Berlin.) WOY.

Fr. Wiedmann, *Schutztrichter zum Liebigschen Kühler.* Um das Abtropfen des an der Kühleraufsenseite eines Rückfluſskühlers verdichteten W. auf die Stopfen zu verhindern, schiebt Vf. über das untere Ende des Kühlers einen Pulvertrichter aus Glas mit entsprechend weitem Halse und oben seitlich abgebogener Auslaufsröhre, der durch einen Gummischlauch abgedichtet wird. (Chem.-Ztg. **27**. 1206. 9/12. 1903.) WOY.

H. Thoms, *Über einen neuen Schüttelschieſsofen.* Gleich den von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1485; C. **97**. II. 164), sowie von PSCHORR bereits veröffentlichten Konstruktionen ermöglicht der im Original abgebildete App. des Vfs. ein gleichzeitiges Erhitzen und Bewegen der Schieſsröhren, besitzt jedoch den Vorteil, billiger herstellbar zu sein. — Der Ofen liegt mittels einer in seinem oberen Teil an der Längsseite befindlichen Achse in einem Lagerbock und wird durch die seitlich angebrachte, mit einer Riemenscheibe in Verbindung stehende Kurbelstange auf und nieder gehoben, und zwar mit Hilfe eines Heiſsluft- oder Elektromotors von $^1/_{40}$ Pferdekraft. — Die zur Aufnahme der Glasröhren bestimmten Mannesmannrohre sind herausziehbar, lassen sich aber durch Verschraubungen festlegen. An einer Seite sind sie mit einer durchlochten, hart eingelöteten Scheibe verschlossen, die andere Seite läſst sich durch eine durchlochte Kappe ebenfalls verschlieſsen. Die Glasröhren werden von Spiralen aus Stahldraht festgehalten; das Erhitzen erfolgt im Luft- oder Sandbade mittels Leuchtgas. — Der App. ist von GEBR. MÜNCKE-Berlin zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3957—58. 12/12. [26/10.*] 1903. Dahlem-Berlin.) STELZNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Julius Stieglitz und **Richard B. Earle**, *Die Beckmannsche Umlagerung. III. Stereoisomere Chloriminosäureester. (Vorläufige Mitteilung.)* (Vgl. STIEGLITZ, Amer. Chem. J. **18**. 751; **29**. 49; C. **97**. I. 49; **1903**. I. 489; SLOSSON, Amer. Chem. J. **29**. 289; C. **1903**. I. 1165.) STIEGLITZ und SLOSSON haben gezeigt, daſs die BECKMANNsche Umlagerung bei den Acylhalogenamiden, RCONH*Hal., dann nicht eintritt, wenn das H*-Atom durch Alkyl oder Alphyl ersetzt ist, und Derivate der beiden möglichen isomeren Reihen, der Acylalkylhalogenamine, RCO(NR'Hal.), und der Halogeniminoester, RC(OR')(NHal.), gebildet werden. Die Halogeniminosäureester haben dieselbe Konstitution, wie die Metallsalze der entsprechenden Verbb. RC(OMe)(NHal.), und da die letzteren sehr leicht schon bei niedriger Temperatur umgelagert werden, ist die Beständigkeit dieser Ester besonders auffallend. STIEGLITZ hielt diese Beständigkeit der Ester für unvereinbar mit der von HOOGEWERFF u. VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **6**. 373) gegebenen Erklärung der BECKMANNschen Umlagerung als eines direkten Platzwechsels der Alkylgruppe und des Halogenatoms, der auf der gröſseren Affinität des N zum C-Radikale, als zum Halogenatom beruhe. Auf Grund der neuerdings bewiesenen Konstitution der Salze der Acylhalogenamide formuliert HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3579; C. **1902**. II. 1382) die Umlagerung derselben in der nebenstehenden Weise. Das bei der HOFMANNschen Rk. verwendete Alkali wird nur zur Herstellung der Doppelbindung als notwendig erachtet, durch welche Br u. Alkyl in die für die Rk. nötige Nähe zu einander gebracht werden. Die Halogeniminosäureester sind bisher nur in einer Form erhalten worden. Ihre Beständigkeit, im Gegensatz zu den Salzen der Halogenacylamide, könnte deshalb auch darauf zurückgeführt werden, daſs die stabilen Iminoester einer beständigen „Anti"-Reihe (I.), die sich leicht umlagernden Salze einer „Syn"-Reihe (II.) angehören. Um diesen Einwand



gegen die von STIEGLITZ (l. c.) gegebene Interpretation der BECKMANNschen Umlagerung zu beseitigen, wurde versucht, stereoisomere Chloriminoester darzustellen. Dies ist den Vff. durch Darst. zweier stereoisomerer Chlorimino-m-nitrobenzoesäuremethylester (III. u. IV.) gelungen. Diese beiden Verbb. repräsentieren gleichzeitig den einfachsten bisher bekannten Fall von Cis-trans-Isomerie, da eine solche bisher nur bei Verbb. beobachtet worden ist, die am N ein Radikal (OH, NHC_6H_5) enthalten, während alle Verss. zur Darst. solcher cis-trans-isomeren Verbb., die am N nur ein einfaches Atom gebunden enthalten, bisher resultatlos waren. Beide Ester erleiden beim Erwärmen keine BECKMANNsche Umlagerung u. gehen auch nicht ineinander über. Die Folgerungen, die STIEGLITZ (l. c.) aus der Beständigkeit der Chloriminoester in Bezug auf die Theorie der BECKMANNschen Umlagerung zieht, finden demnach in den Resultaten der vorliegenden Unters. eine weitere Stütze.

Experimentelles. *m-Nitrobenzchloramid*, $NO_2C_6H_4CONHCl$, wurde nach der Methode von GRAEBE und ROSTOVZEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2750; C. **1902**. II. 641) aus Nitrobenzamid und NaOCl dargestellt. Farblose Kristalle (aus Aceton + Bzl.), F. 183—184° (unter Zers.). — Wird das Chloramid in absolut. Ä. suspendiert, Diazomethan eingeleitet, bis die Fl. deutlich gelb gefärbt ist, u. das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle feste Substanz gel. ist, so wird entsprechend der Gleichung: $NO_2C_6H_4CONHCl + CH_2N_2 = NO_2C_6H_4C(OCH_3):NCl) + N_2$ *Chlor-*

imino-m-nitrobenzoesäuremethylester (*α-Verbindung*), $NO_2C_6H_4C(:NCl)OCH_3$, gebildet. Lange Prismen oder rechtwinklige Platten (aus Chlf. + Lg.), F. 86,5—87° (ohne Zers.), ll. in Chlf., Bzl., Aceton; l. in Ä. und h. Lg; wl. in k. Lg. Die Konstitution der Verb. ergibt sich aus der Umwandlung, die sie bei der Einw. von trocknem HCl-Gas in Lg. erleidet. Entsprechend der Gleichung:

$$NO_2C_6H_4C(:NCl)OCH_3 + 2HCl = NO_2C_6H_4C(:NH)OCH_3,HCl + Cl_2$$

wird das Hydrochlorid des Iminoesters gebildet, das beim Schmelzen in Chlormethyl und m-Nitrobenzamid (F. 142°) zerfällt:

$$NO_2C_6H_4C(NH)OCH_3,HCl = CH_3Cl + NO_2C_6H_4CONH_2.$$

Durch k. W. wird das Hydrochlorid des Iminoesters in NH_4Cl und m-Nitrobenzoesäuremethylester (F. 75—76°) zerlegt:

$$NO_2C_6H_4C(NH)OCH_3,HCl + H_2O = NH_4Cl + NO_2C_6H_4CO_2CH_3.$$

Bei der Einw. von viel überschüssigem Natriumhypochlorid auf Imino-m-nitrobenzoesäuremethylester bei 30° wird ein im rohen Zustande bei 63 bis 68° schm. Prod. erhalten. Durch häufig wiederholtes Umkristallisieren aus Lg., bezw. Chlf. u. Lg. kann dasselbe in die *α*-Verb. des Chlorimino-m-nitrobenzoesäuremethylesters und eine in Lg. leichter l. Verb. zerlegt werden. Die letztere bildete größere, rhombische, von denen der *α*-Verb. deutlich verschiedene Kristalle und schm. in vollkommen reinem Zustande bei 81—82°. Durch etwas *α*-Verb. wird der F. auf 63—70° herabgesetzt. Die Zus., $C_8H_7O_3N_2Cl$, ist dieselbe wie die der *α*-Verb. Bei der Einw. von trocknem HCl-Gas auf die *β-Verbindung* wird, wie bei der *α*-Verb., das Hydrochlorid des Imino-m-nitrobenzoesäuremethylesters gebildet. Daraus geht hervor, daſs auch die isomere Verb. die CH_3-Gruppe am O gebunden enthält und mit der *α*-Verb. stereoisomer ist. Daſs die Verb. nicht das Prod. einer in dem Sinne: $NO_2C_6H_4C(OCH_3)(NCl) \longrightarrow NO_2C_6H_4CO(NClCH_3)$ verlaufenen Umlagerung ist, wurde auch dadurch ausgeschlossen, daſs durch Einw. der berechneten Menge Cl (aus $KMnO_4$ u. HCl) auf Methyl-m-nitrobenzamid *N-Methyl-m-nitrobenzchloramid*, $NO_2C_6H_4CO(NClCH_3)$, dargestellt u. als ein sowohl von der *α*-, wie von der *β*-Verb. durchaus verschiedenes Prod. erkannt wurde. Dicke, monokline Prismen mit charakteristischen Endflächen (aus Lg.), die sich von den Kristallen der Ester deutlich unterscheiden. F. 77°, der sowohl durch die *α*-, wie durch die *β*-Verb. auf 60—68° herabgesetzt wird. Durch trocknes HCl-Gas bei Ggw. von Lg. wird Methyl-m-nitrobenzamid zurückgebildet. Der Prozeſs der Darst. ist demnach umkehrbar: $NO_2C_6H_4CONHCH_3 + Cl_2 \rightleftarrows NO_2C_6H_4CONClCH_3 + HCl$.

Daſs die *α*- und *β*-Modifikation des Chlorimino-m-nitrobenzoesäuremethylesters verschieden sind, u. daſs nur Cis-trans-Isomerie vorliegen kann, geht aus Folgendem hervor: Die Kristallform ist verschieden, was schon mit bloſsem Auge, besser u. Mkr. erkannt werden kann. Zus. und Molekulargewicht sind identisch. FF. der reinen Substanzen liegen zwar nahe beieinander, werden aber durch gegenseitige Mischung um 20—24° herabgesetzt. Die geschmolzene Substanz kann durch Impfen mit der anderen Modifikation nicht in die andere Modifikation übergeführt werden. Welche der beiden Modifikationen die Syn-, und welche die Anti-Form darstellt, konnte nicht ermittelt werden. (Amer. Chem. J. **30**. 399—412. Nov. [April.] 1903. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

Julius Stieglitz u. **Richard B. Earle**, *Die Beckmannsche Umlagerung. IV.* I. Teil. Die Bildung von Acylalkylharnstoffen bei der HOFMANNschen Reaktion. Bei der Darst. von Alkylaminen nach der HOFMANNschen Methode aus einem Säurehalogenamid oder einem Säureamid, Br und Alkali wird häufig,

besonders bei den höheren Gliedern der aliphatischen Reihe, als Nebenprod. ein Acylalkylharnstoff gebildet. So entsteht bei der Einw. von 2 Mol. Alkali u. 1 Mol. Ba auf 2 Mol. Acetamid in sehr guter Ausbeute Acetylmethylharnstoff:

$$2\,CH_3CONH_2 + Br_2 + 2\,NaOH = CH_3CONHCONHCH_3 + 2\,NaBr + 2\,H_2O. \quad (1)$$

Die leichte B. der Alkylacylharnstoffe ist darauf zurückgeführt worden, daſs sich Alkylisocyanat (HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 410), das erste faſsbare Prod. einer BECKMANNschen Umlagerung, oder das sich von demselben ableitende Halogenformamid (Hal)CONHR (HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas **6**. 373. **8**. 173, GRAEBE u. ROSTOVZEFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2747; C. **1902**. II. 641) mit überschüssigem Säureamid vereinigt, so daſs die Einw. in den beiden Phasen:

$$RCONHHal + KOH = CO:NR + KHal + H_2O \quad (2)$$

$$CO:NR + RCONH_2 = RCONHCONHR \quad (3)$$

verlaufen würde. JEFFREYS (Amer. Chem. J. **22**. 14) hat gezeigt, daſs weder Phenylisocyanat, noch Chlorformanilid sich mit einem Säureamid bei Ggw. von A. vereinigen kann, u. daſs eher ein Urethan, als ein Acylalkylharnstoff entsteht. Acylalkylharnstoffe werden nur bei höherer Temperatur gebildet. Da Säurechloramide durch Einw. von Diazomethan leicht methyliert werden, nahm STIEGLITZ an, daſs bei der HOFMANNschen Rk. die B. von Acylalkylharnstoffen in der Weise verlaufen könnte, daſs durch Umlagerung von 1 Mol. Säurehalogenamid entstandenes Isocyanat (Gleichung 2) sich mit einem zweiten Molekül Säurehalogenamid zu einem Acylhalogenalkylharnstoff vereinige, der in alkal. Lsg. leicht zu einem Acylalkylharnstoff und Hyperchlorit oder -bromit verseift wird. Das gebildete Hypochlorit kann dann etwa noch vorhandenes Säureamid in Säurehalogenamid umwandeln u. so die Rk. entsprechend der allgemeinen Gleichung 1 vervollständigen:

$$RCONH(Hal) + RN:CO = RCON(Hal)CONHR \quad (4)$$

$$RCON(Hal)CONHR + KOH = RCONHCONHR + KOHal. \quad (5)$$

Vff. fanden, daſs sowohl in der aliphatischen, wie in der aromatischen Reihe Säurehalogenamide sich sehr leicht, zuweilen explosionsartig, mit Isocyanaten, entsprechend den Gleichungen 4 und 5, vereinigen. Es wurde von neuem festgestellt, daſs weder aromatische, noch aliphatische Säureamide mit Isocyanaten unter den gleichen Bedingungen reagieren. Die B. von Acylalkylharnstoffen bei der HOFMANNschen Rk. beruht demnach auf dem in den Gleichungen 2, 4 und 5 ausgedrückten Reaktionsverlauf und steht im Einklang mit der Annahme, daſs immer ein Isocyanat das erste Prod. der BECKMANNschen Umlagerung eines Säurehalogenamids ist.

Wenn die Kondensierung eines aromatischen Isocyanats mit einem Säurehalogenamid bei Abwesenheit von Alkali unter Bedingungen erfolgt, bei denen keine Verseifung des zunächst entstandenen Acylphenylhalogenamids eintritt, findet häufig eine Wanderung des Halogenatoms in den aromatischen Kern statt:

$$RCON(Hal)CONHC_6H_5 \longrightarrow RCONHCONHC_6H_4Hal. \quad (6)$$

Diese Umlagerung entspricht einigermaſsen der Umwandlung der Acylphenylhalogenamide, $RCON(Hal)C_6H_5$, in Acylhalogenanilide, $RCONHC_6H_4(Hal)$, unterscheidet sich aber von der letzteren dadurch, daſs das Halogenatom nicht an dasselbe N-Atom gebunden ist, wie die C_6H_5-Gruppe, in welche es wandert. Ob die Wanderung des Halogenatoms eine inter- oder intramolekulare ist, soll durch spätere Unterss. ermittelt werden.

Experimentelles: *Symm. Benzoyl-p-chlorphenylharnstoff*, $C_6H_5CONHCONHC_6H_4Cl$, entsteht unter starker Wärmeentw., wenn 4,6 g Benzchloramid mit 3 g

p-Chlorphenylisocyanat u. einer Lsg. von 0,9 g NaOH in 9 ccm W. versetzt werden. F. 235—237°, swl. in A. Ist identisch mit der durch Erhitzen äquivalenter Mengen p-Chlorphenylisocyanat u. Benzamid auf 150° u. durch Einw. von Benzoylchlorid auf p-Chlorphenylharnstoff entstehenden Verb. Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Benzchloramid wird bei Abwesenheit von W. (in trocknem Bzl.) ebenfalls Benzoyl-p-chlorphenylharnstoff (Gleichung 6) gebildet. Bei Ggw. von wss. Alkali entsteht dagegen, entsprechend den Gleichungen 4 und 5, symm. Benzoylphenylharnstoff (F. 205°). — Benzamid wirkt bei Versuchsbedingungen, die der HOFMANNschen Rk. entsprechen, nicht auf Phenylisocyanat ein. Bei erhöhter Temperatur wird Anilin durch Einw. des Alkali auf das Isocyanat gebildet. — Aus Phenylisocyanat und Acetchloramid entsteht analog wie die Benzoylverb. *symm. Acetylphenylharnstoff*, $CH_3CONHCONHC_6H_5$, F. 183—184°, und aus Methylisocyanat u. Acetchloramid *symm. Acetylmethylharnstoff*, $CH_3CONHCONHCH_3$, F. 178,5°. Acetamid reagiert unter gleichen Versuchsbedingungen weder mit Phenyl-, noch mit Methylisocyanat.

II. Teil. Diacylchloramine. Beim Erhitzen von Benzoylphenylchloramin wird etwas Benzoylchlorid gebildet. Die Zers. erfolgt möglicherweise nach der Gleichung: $C_6H_5CONClC_6H_5 = C_6H_5COCl + C_6H_5N$:. Vff. nahmen an, daſs sich Diacylchloramine ev. leichter in analoger Weise zers. würden u. entsprechend der Gleichung: $(C_6H_5CO)_2NCl = C_6H_5COCl + C_6H_5CON$: ein Acylimid mit einwertigem N-Atom gebildet werden könnte. Diese Verb. wäre identisch mit der hypothetischen Substanz, die STIEGLITZ (Amer. Chem. J. **29**. 49; C. **1903**. I. 489) für ein wichtiges Zwischenprod. bei der BECKMANNschen Umlagerung von Acylchloramiden, Acylaziden, Oximen etc. ansieht. Die bei der Erhitzung eintretende Zers. verläuft jedoch nicht in diesem Sinne, sondern es werden als Hauptprodd. Benzonitril, Cl_2 u. Benzoylchlorid gebildet, woraus hervorgeht, daſs die Umwandlung primär der Gleichung: $(C_6H_5CO)_2NCl = C_6H_5CN + C_6H_5CO_2Cl$ entspricht u. Benonitril und Benzoylhypochlorit gebildet werden. Anilin konnte in den Zersetzungsprodd. nach Zusatz von NH_3 oder nach der Verseifung mit H_2SO_4, auch nicht spurenweise, nachgewiesen werden. Dibenzoylchlorimid zeigt demnach keine Tendenz, eine BECKMANNsche Umlagerung zu erleiden. *Dibenzoylchlorimid*, $C_{14}H_{10}O_2NCl$, wurde dargestellt durch Einw. von sorgfältig getrocknetem Cl_2 auf eine Suspension des bei 100° getrockneten Ag-Salzes des Dibenzoylimids in wasserfreiem Chlf. Weiſse Nadeln (aus Lg.), F. 86°. Wird durch W. sehr leicht zu Dibenzoylimid u. HOCl hydrolysiert. (Amer. Chem. J. **30**. 412—21. Nov. [April] 1903. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

Reginald J. Hughes, *Beziehungen zwischen den Atomgewichten*. Vf. geht von der Annahme aus, daſs die Elemente aus Aggregaten von Korpuskeln bestehen, welche nach bestimmten Typen angeordnet sind, die den zusammengesetzten Radikalen der organischen Chemie entsprechen. Die Berechnungen werden für die Typen NH_4, CN, CH u. NH ausgeführt, welche in der gegebenen Reihenfolge den Elementen Na, Cl, P, C (und deren Verwandten) analog sind. Setzt man beispielsweise $n_1 + 4h_1 = Na$, $c_1 + n_1 = Cl$, $n_1 + h_1 = C$, so berechnet sich hieraus das Atomgewicht des P ($= c_1 + h_1$) = 30,82 statt 31. Ähnlich gute Übereinstimmung zeigen die Berechnungen für Br, Au, Ti. Die Radikale PCl, AsCl, SbCl, BiCl sind das 3-, bezw. 5-, 7- und 11-fache von 22,1, die Radikale PH, VH, AsH, NbH, SbH, TaH, BiH das 3-, 5-, 7-, 9-, 11-, 17- und 19-fache von ca. 10,8; Beziehungen, die nach Ansicht des Vfs. nicht rein zufällige sein können. (Chem. News **88**. 298—99. 18/12. 1903. Cambridge. Trinity College.) MITTASCH.

M. Centnerszwer, *Kritische Temperatur der Lösungen*. Das Ziel der Arbeit

bestand in der Unters. des Einflusses gelöster, schwer flüchtiger Substanzen auf den kritischen Zustand des Lösungsmittels. Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich speziell mit der *Bestimmung der kritischen Temperatur der Lösungen*. Einige Angaben darüber sind schon von HANNAY und HOGARTH, KNIETSCH und PICTET und ALTSCHUL gemacht worden.

Als Lösungsmittel wurden NH_3 und SO_2 verwendet, als gelöste Stoffe organische Substanzen (Nichtelektrolyte) verschiedener Klassen. In Übereinstimmung mit den in der Literatur vorhandenen Angaben hat es sich erwiesen, daſs die Lsgg. schwer flüchtiger Stoffe bei — und auch oberhalb — der kritischen Temperatur des Lösungsmittels beständig bleiben. Im nachfolgenden ist der Einfluſs der maſsgebenden Faktoren auf die kritische Temperatur der Lösungen kurz beschrieben.

1. Einfluſs des *Füllungsgrades* der Röhrchen. Füllt man mehrere Röhrchen bis zu einem verschiedenen Grade mit reinem Lösungsmittel und erwärmt sie unter ständigem Herumschwenken, so erweist sich, daſs die kritische Temperatur (oder genauer: die Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet) sowohl bei kleinen wie auch bei groſsen Füllungsgraden *niedriger* liegt, als die „wahre" kritische Temperatur (d. h. diejenige Temperatur, bei welcher der Meniskus in der Mitte des Rohres verschwindet). Anders bei Lsgg.: hier liegt die kritische Temperatur bei *kleinen* Füllungsgraden stets *höher*, bei *groſsen* Füllungsgraden stets *niedriger*, als die „wahre" kritische Temperatur. Es ist gezeigt worden, daſs diese Tatsache mit der Theorie der Kondensation binärer Gemische im vollen Einklang steht.

2. Einfluſs der *Konzentration*. Beschränkt man sich nur auf den Fall, wo der Meniskus gerade in der Mitte des Rohres verschwindet („wahre" kritische Temperatur), so läſst sich zeigen, daſs *die Erhöhung der kritischen Temperatur der Konzentration der Lösung proportional ist*. Bezeichnet man mit ϑ_0 die kritische Temperatur des reinen Lösungsmittels, mit ϑ die kritische Temperatur einer Lsg., welche n Mole gel. Substanz auf 100 g Lösungsmittel enthält, mit K den Proportionalitätsfaktor, so ist:

$$\vartheta - \vartheta_0 = Kn,$$

eine Formel, welche derjenigen von RAOULT für die Erniedrigung des Gefrierpunktes, Erhöhung des Siedepunktes etc. völlig analog ist.

3. Einfluſs der *Natur der gelösten Substanz*. Vergleicht man die Werte der Konstanten K, die sich für verschiedene Stoffe, in einem und demselben Lösungsmittel gelöst, ergeben, so erweisen sie sich als nahezu übereinstimmend in allen den Fällen, wo die Siedetemperatur der *gelösten* Substanz (bei Atmosphärendruck) um mehr als 100° höher liegt, als die kritische Temperatur des Lösungsmittels. Liegt hingegen der Kp. des gel. Stoffes niedriger, so erweisen sich die K-Werte als bedeutend kleiner.

4. Einfluſs der *Natur des Lösungsmittels*. Leider ist die Anzahl der untersuchten Lösungsmittel zu gering, um den Einfluſs der letzteren auf die kritische Temperatur der Lsgg. deutlich genug hervortreten zu lassen. Als einer der maſsgebenden Faktoren scheint jedoch unzweifelhaft das Molekulargewicht des Lösungsmittels aufzutreten. So weist der Quotient aus K in das Molekulargewicht des Lösungsmittels in beiden untersuchten Fällen — sowohl für Lsgg. in SO_2 wie in NH_3 — übereinstimmenden Wert auf. (Nachträglich ausgeführte Bestst. mit CH_3Cl als Lösungsmittel stehen damit im Einklang.) — Die Verss. werden fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 742—93. 897—935. 20/12. 1903. Riga. Phys.-chem. Lab. des Polytechn. Inst.) LUTZ.

Hugo Grassi, *Theorie der galvanischen Polarisation*. Der Vf. betrachtet die Vorgänge in einer elektrolytischen Zelle von dem Typus Ag, wenig $AgNO_3$, viel KNO_3, Ag. Die angelegte Spannung bleibe unterhalb der Zersetzungsspannung u.

die Polarisation rühre nur von Konz.-Verschiebungen in der Lsg. her. Die allgemeine Formel für die Intensität des Stromes in der Zelle wird abgeleitet; sie wird in die Formel von NERNST-SALOMON umgewandelt, die der Vf. experimentell verifiziert hat. (Z. f. physik. Ch. **44**. 460—466. — C. **1903**. II. 541.) Aus der allgemeinen Gleichung ergeben sich die Bedingungen für *unipolare Leitung*, die mit der Erfahrung übereinstimmen. (Kleine Anode, grofse Kathode etc.) (Gaz. chim. ital. **33**. 291—296. [27/7. 1903.].) ROTH-Berlin.

Berthelot, *Elektromotorische Kräfte, die aus der Berührung und Wechselwirkung von Flüssigkeiten resultieren.* Vf. weist auf die kürzlich erschienene zusammenfassende Darst. seiner diesbezüglichen Studien (vergl. S. 138) hin, indem er einerseits die Neuheit der darin enthaltenen Beobachtungen, andererseits ihre Bedeutung für Wissenschaft und Technik betont. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 956—57. [7/12.* 1903.].) MITTASCH.

C. A. Lobry de Bruyn, *Befördern die Ionen das Lösungsmittel im Verlauf der Elektrolyse?* Wäre das für das eine Ion der Fall, so müfste z. B. in einer Lsg. von $AgNO_3$ in wss. Methylalkohol während der Elektrolyse das Verhältnis beider Lösungsmittel an der Anode und Kathode sich ändern. Zur Prüfung verwendet Vf. einen App., wie er für Überführungsverss. gebraucht wird. Die Elektroden bestanden aus Ag; die Konzentration des A. wurde durch Dest. ermittelt, und zwar in der ursprünglichen, wie in der resultierenden Kathoden- und Anodenflüssigkeit. Selbst bei bedeutender Stromstärke und langer Versuchsdauer (Abscheidung von 4 g Ag) war keine Änderung der Konzentration des A. nachweisbar. Nicht ganz ausgeschlossen ist es allerdings, dafs beide Ionen die gleiche Menge W. oder A. oder ein Gemisch beider transportieren; doch ist dies wenig wahrscheinlich u. also obige Frage für den vorliegenden Fall in verneinendem Sinne zu beantworten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 430—33. 10/11. [Juni] 1903. Amsterdam.) MITTASCH.

Eugène Bloch, *Ionisierung durch Phosphor.* Durch vollständig unabhängige Best. der Beweglichkeiten der Ionen, der Wiedervereinigungskoeffizienten und des Verhältnisses ε (s. LANGEVIN, Ann. Chim. Phys. [7] **28**. 433; C. **1903**. I. 1015) wird bestätigt, dafs es sich, entgegen der Behauptung von SCHMIDT, und im Einklange mit HARMS und ELSTER u. GEITEL, hierbei um eine wirkliche Ionisierung handelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1040—42. [14/12.* 1903.].) MITTASCH.

R. Blondlot, *Aussendung der n-Strahlen durch verschiedene Körper.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1227; C. **1903**. II. 3.) Stark zusammengepreſste Körper wie Holzstücke, Glas, Kautschuk u. s. w. besitzen während der Dauer der Kompression (oder Torsion) die Fähigkeit, n-Strahlen auszusenden. Desgleichen sind Stoffe, die sich dauernd in einem Zustande erzwungenen Gleichgewichtes befinden, wie gehärteter Stahl oder Glas freiwillige und permanente Quellen von n-Strahlen. Trotz gewisser Ähnlichkeit mit den Strahlen von U, Ra u. Polonium sind die n-Strahlen doch zweifellos von derselben Natur wie gewöhnliche Lichtstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 962—64. [7/12.* 1903.].) MITTASCH.

Aug. Charpentier, *Aussendung von n-Strahlen durch den menschlichen Organismus.* Bei Annäherung des menschlichen Körpers an einen schwach phosphoreszierenden Schirm tritt eine Verstärkung der Lumineszenz hervor, was auf eine Aussendung von n-Strahlen durch diesen Körper hinweist. Stark kontrahierte Muskeln, sowie die Nähe eines Nerven oder Nervenzentrums sind besonders wirksam, so dafs man auf diese Weise sogar den Lauf eines oberflächlichen Nerven verfolgen

kann. Direkte Berührung des Schirmes ist nicht nötig; auch kann es sich nicht um einen Temperatureinfluſs handeln, da bei Zwischenschaltung eines Al-Blättchens als Wärmeschirm die Erscheinung fortdauert. Die Strahlen zeigen dieselbe Durchdringungsfähigkeit, Reflexion u. Refraktion wie die BLONDLOTschen Strahlen. Die Frage, ob es sich um eine selbständige Strahlung des Körpers oder um eine Wiedergabe von während des Tages aufgesaugter Solarisation (vergl. BLONDLOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 729; C. **1903**. II. 1409) handelt, wird durch den Versuch (gleiche Aktivität des Körpers nach 9-stündigem Verweilen im Dunkeln) zugunsten der ersteren Möglichkeit entschieden. Zum Schluſs weist Vf. auf die Wichtigkeit seiner Beobachtung für physiologische und klinische Unterss. hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1049—51. [14/12.* 1903.].) MITTASCH.

H. Zahn, *Versuche über n-Strahlen.* Behufs Nachweis der n-Strahlen wurde eine Selenzelle verwendet, deren Widerstand durch die Intensitätsschwankungen der davor befindlichen kleinen Flamme, welche nach BLONDLOT durch Einwirkung der n-Strahlen verstärkt werden soll, hätte merklich geändert werden müssen. Die Versuchsanordnung, die der BLONDLOTschen nachgebildet wurde, ist näher beschrieben; als Lichtquelle diente ein Auerbrenner oder ein Gasrundbrenner. Trotz der verhältnismäſsig groſsen Empfindlichkeit der Methode lieſs sich in keinem Falle eine Änderung der Leitfähigkeit beobachten; die Angaben BLONDLOTs über die n-Strahlen konnten nicht bestätigt werden. (Physikalische Ztschr. **4**. 868—70. 15/12. [22/11.] 1903. Gieſsen. Physik. Inst.) MITTASCH.

R. Luther u. **W. A. Uschkoff**, *Chemische Wirkung der Röntgenstrahlen.* Die Vff. teilen eine Anzahl Verss. mit, wonach die Einw. der Röntgenstrahlen auf Bromsilbergelatine von der des gewöhnlichen Lichtes spezifisch verschieden ist. Auch bindemittelfreie AgBr-Platten geben nach hinreichend langer Bestrahlung ein entwickelbares Bild der Bleischablone. Läſst man Röntgenstrahlen längere oder auch sehr kurze Zeit auf AgBr-Gelatine einwirken und belichtet nachher mit gewöhnlichem Licht, so tritt je nach den Versuchsbedingungen, die näher gekennzeichnet werden, entweder eine scheinbare Vergröſserung oder Verminderung der Lichtempfindlichkeit ein. Dagegen hat vorheriges Belichten mit gewöhnlichem Licht keinen Einfluſs auf das Verhalten der Platten gegen Röntgenstrahlen. (Physikalische Ztschr. **4**. 866—68. 15/12. [Sept.] 1903. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) MITTASCH.

Kurt Regner, *Widerstandsänderung von wässerigen Salzlösungen durch Bestrahlung.* Vf. hat ähnlich wie CUNNINGHAM (Cambr. Phil. Soc. **11**.) Lsgg., die mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurden, auf Vermehrung der Leitfähigkeit untersucht, jedoch im Gegensatz zu jenem Forscher sowohl mit dem Bogenlicht wie mit Kathoden- und Röntgenstrahlen nur negative Resultate erhalten. Die Lsgg. wurden stets in so dünnen Schichten angewendet, daſs die Strahlung die ganze Schicht ziemlich ungeschwächt durchdrang; als Vergleichswiderstände wurden, um ein gutes Minimum beim Telephon zu erzielen, Fl.-Zellen von annähernd gleicher Leitfähigkeit verwendet. Die direkte Wärmewirkung des Lichtbogens wurde dadurch eliminiert, daſs die Lsg. dauernd die Zelle durchströmte. Die gesamte Versuchsanordnung ist eingehend beschrieben. Den Strahlen des Lichtbogens wurden gesättigte NaCl- u. $HgCl_2$-Lsgg. ausgesetzt, den Röntgenstrahlen u. Kathodenstrahlen auch eine Anzahl anderer meist konz. Lsgg. In keinem Falle zeigte sich eine Widerstandsänderung, die 0,1% (die Genauigkeitsgrenze) erreicht hätte. — Die Leitfähigkeit fluoreszierender Lsgg. ist während der Fluoreszenz keine andere als im nicht leuchtenden Zustande. (Physikalische Ztschr. **4**. 862—65. 15/12. [18/11.] 1903.) MITTASCH.

H. Deslandres, *Linien- und Bandenspektren.* Es wird eine Zusammenstellung der Haupteigenschaften der Linien- und Bandenspektra zusammen mit einer Erklärung ihrer Verschiedenheit gegeben. Bandenspektra werden durch Gleichungen mit drei unabhängigen Parametern wiedergegeben und sind insofern den Tönen analog, welche ein frei im Raume nach den drei Dimensionen schwingender Körper erzeugt; dagegen sind Linienspektra den Tönen eines nur in einer Richtung schwingenden Körpers vergleichbar. Diese Analogie führt zu der Annahme, daſs bei den Bandenspektren die Atome in allen Richtungen schwingen, während das bei den Linienspektren nicht der Fall ist. Diese Erklärungsweise steht mit der gewöhnlichen Auffassung, wonach Bandenspektra den Molekeln, Linienspektra den Atomen zukommen, im Widerspruch, wird aber durch Verss. des Vfs. gestützt, wo bei Einschaltung eines Kondensators von wachsender Kapazität im positiven Teil des N-Spektrums die Banden immer mehr verschwinden, u. die Linien stärker hervortreten, während gleichzeitig im negativen Teil der leuchtende Saum verschwindet.

Das Linienspektrum entspricht mithin einer gröſseren Stromstärke, wobei allerdings die Natur des Vorganges, der die allmähliche Umwandlung des Spektrums bedingt, dunkel bleibt. Die Hypothese, daſs das Linienspektrum den Schwingungen des negativen Elektrons um das positive Ion u. das Bandenspektrum den Schwingungen des letzteren zugehöre, erscheint dem Vf. unzulässig, da positives u. negatives Ion, die gemeinsam schwingen, auch notwendig dasselbe Spektrum haben müſsten. Sicherer ist es, die Banden inneren periodischen Bewegungen des Atoms zuzuschreiben. Der elektrische Strom, der nach LORENTZ durch Elektronen in Bewegung gebildet wird, kann in einem Gase mit wachsender Stromstärke drei Wirkungen hervorrufen: 1. Das negative Elektron bewirkt durch seine Stöſse gegen die Molekel allgemeine Schwingungen (Bandenspektrum). 2. Die Molekeln werden in einfachere Bestandteile oder Atome gespalten, die ein Spektrum einfacherer Banden geben (negatives Spektrum). 3. Das negative Elektron vereinigt sich mit dem Atom unter Aussendung von Wellen beschränkter Art (Linienspektrum). (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1013—18. [14/12.* 1903.].) MITTASCH.

J. Formánek, *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektra der Rosanilinfarbstoffe.* Die Publikation enthält zahlreiche Beobachtungen über die Absorptionsspektren der *Diamino- und Triaminotriphenylmethanfarbstoffe*; da sich die mitgeteilten Tatsachen nicht gut in gekürzter Form darstellen lassen, muſs auf das Original verwiesen werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 473—82. 15/12. 1903. Prag.) PRAGER.

Ch. Ed. Guillaume, *Anwendung der Nickelstahle.* (Schluſs von Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **16**. 273; C. **1903**. II. 1102.) Die Anwendbarkeit von Nickelstahlen bestimmter Zus. für verschiedene Präzisionsinstrumente wird eingehend erörtert. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **16**. 501—25. 15/11. 1903.) MITTASCH.

Anton Skrabal, *Katalyse und die Theorie der Oxydationsprocesse.* 1. Vf. erörtert Wesen und Wirkungsweise von Katalysatoren, die den chemischen Widerstand unter Verlust freier Energie freiwillig, aber langsam verlaufender Rkk. verringern. Da ein Katalysator beide zu einem Gleichgewichtszustand führenden entgegengesetzten Rkk. beschleunigt, die Lage des Gleichgewichts aber mit der Temperatur veränderlich ist, so ist namentlich für technische Prozesse die Kenntnis der Optimumtemperatur sehr wichtig. Pt-Asbest ist anderen Katalysatoren beim Kontaktprozeſs darum überlegen, weil er bereits bei verhältnismäſsig niederer Temperatur, wo die Zers. von SO_3 noch wenig in Betracht kommt, stark beschleunigend wirkt. Die verschiedenen Theorien der Katalyse werden kurz angeführt u. eine Klassifikation nach OSTWALD gegeben.

Der 2. Teil betrifft das OSTWALDsche Gesetz der Rk.-Stufen, die WEGSCHEIDERsche Theorie, wonach ein Katalysator durch Wechselwirkung mit den reagierenden Stoffen einen neuen, rascher zum Ziele führenden Weg anbahnt, die Primäroxydtheorie u. die Koppelung chemischer Vorgänge (Induktion). Die Primäroxydtheorie wird an den Beispielen des P, Mn, Fe u. Cr näher auseinander gesetzt und die Beziehung der Katalyse zur Induktion erörtert. Eine Katalyse 2. Art ist eine solche, bei der der Katalysator nicht ein einzelner Stoff, sondern ein Rk.-Gemisch ist. Ein technisches Beispiel dieser Art ist das Verf. von Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, bei dem die Rk. zwischen SO_2 und O durch den gleichzeitigen Verlauf der Rk. Ferrosalz + O = Ferrisalz beschleunigt wird. Die Primäroxyde können verschiedene Endprodd. liefern, wobei namentlich das Medium und die B. wl. oder wenig dissociierter Verbb. in Betracht kommt. So gibt die äth. Lsg. der Überchromsäure mit starken SS. Chromisalze, mit Alkalien Chromate und mit festem Na-Acetat wl. Chromoacetat. Möglicherweise läfst sich auch für andere katalytische Vorgänge eine der Primäroxydtheorie analoge Erklärungsweise aufstellen. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 533—40. 1/12. Nach 2 Vorträgen. [16/5.* u. 21/11.* 1903.] Wien. Techn. Hochsch.) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

G. Carrara und **A. Bringhenti**, *Ionen des Wasserstoffsuperoxyds.* Aus den Arbeiten der letzten Jahre folgt, dafs das Wasserstoffsuperoxyd keine OH-Ionen in Lsg. sendet, sondern eine schwache S. ist. Die Vff. bestimmen die kathodische u. anodische Zersetzungsspannung von normaler H_2SO_4 mit u. ohne Zusatz von H_2O_2 an nicht platinierten Pt-Elektroden. An einer mit O_2 beladenen Anode ist die Zersetzungsspannung einer n. H_2SO_4-H_2O_2-Lsg. 0,26 Volt, in einer H_2O_2-freien Lsg. 1,08 Volt. Ist dieselbe Elektrode Kathode, so geht bei 0,39 Volt Spannung (1,47 gegen eine H_2-Elektrode) Strom durch die Zelle, wenn die n. H_2SO_4-Lsg. H_2O_2 enthält, wenn nicht, erst bei 0,60, bezw. 1,68 Volt. Eine n. NaOH-Lsg. liefert dieselben Zahlen. Aus der ersten Messungsreihe ergibt sich, dafs nur H-Ionen zur Kathode wandern. Die Zersetzungsspannung 1,47 Volt (H_2-Elektrode) kommt wahrscheinlich dem Ion HO_2' zu, dessen Zersetzungsspannung demnach zwischen der des O''-Ions und des OH'-Ions läge. Wenn das Wasserstoffsuperoxyd unter den von den Vff. eingehaltenen Bedingungen als einbasische S. auftritt, wird es doch unter anderen Umständen auch eine zweibasische S. mit den Ionen H', H', O'' sein können. (Gaz. chim. ital. **33**. 362—68. [Jan. 1903.] Padua. Phys.-Chem. Inst.) ROTH-Berlin.

Sartorius, *Über Schwefelwasserstoffdarstellung.* Vf. konstatierte, dafs eine rohe HCl von der D. 1,157 mit FeS kein H_2S entwickelte, u. stellte infolgedessen Verss. mit SS. von verschiedenem HCl-Gehalt bei Temperaturen zwischen 5 und 25° an, wobei sich ergab, dafs die mit dem gleichen Volumen W. verd. rohe HCl (D. 1,15) zur H_2S-Entw. bei gewöhnlicher Temperatur am geeignetsten ist. (Apoth.-Ztg. **19**. 14. 6/1. Marburg.) DÜSTERBEHN.

Launcelot W. Andrews, *Über eine neue Methode zur Darstellung von reinem Jod.* Vf. beschreibt ein Verf. zur Darst. von reinem Jod, das, wie in einem Nachwort bestätigt wird, nahezu vollkommen mit dem vor kurzem von DE KONINCK (Bull. Acad. roy. Belgique **17**. 15; C. **1903**. I. 1435) angegebenen Verf. identisch ist. Vf. weist noch besonders darauf hin, dafs ein von Br u. Cl vollkommen freies Prod. erhalten wird, wenn etwas mehr KJ angewendet wird, als der Gleichung: $5K_2Cr_2O_7 + 6KJ = 8K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 6J$ entspricht, da $K_2Cr_2O_7$ bei Ggw.

von etwas K_2CrO_4 auf KBr nicht einwirkt. (Amer. Chem. J. **30**. 428—30. Nov. [25/7.] 1903. Chem. Lab. State Univ. of Iowa.) ALEXANDER.

Rudolf Schenck, *Untersuchungen über den Phosphor.* (II. Mitteil.) Der Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 979; C. **1903**. I. 1070) mitgeteilt, daſs der fein verteilte „hellrote" Phosphor sich mit Ammoniak, Piperidin u. anderen Basen schwarz färbt unter B. salzartiger Prod. Inzwischen hat STOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1120; C. **1903**. I. 1072) festgestellt, daſs auch der weiſse Phosphor in schwarze Prodd. überführbar ist, die mit den vom Vf. aus hellrotem P oder festem P_4H_2 dargestellten Körpern die gröſste Ähnlichkeit zeigen. — Der Vf. hat nunmehr die *Einw. von Piperidin auf den festen Phosphorwasserstoff*, P_4H_2, nochmals studiert. — Der P_4H_2 wurde durch Zers. von Calciumphosphid (Anm. Die dunkelbraunrote Farbe dieses Präparats dürfte durch ein Ca-Polyphosphid bedingt sein) mit W. u. Einleiten des sich entwickelnden selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs in konz. HCl dargestellt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich nur 2,8 g P_4H_2 aus 1 kg Phosphid; das Prod. ist aber, wie durch Erhitzen mit Kupferpulver im CO_2-Strom und Messen des sich entwickelnden H festgestellt wurde, chemisch rein. — Das zur Umsetzung benutzte Piperidin muſs völlig rein u. absolut wasserfrei sein; die letzten Spuren W. lassen sich aus der Base nur durch metallisches Na entfernen. Die wie früher mit einem Piperidin dargestellten Präparate, das nur über BaO getrocknet war, zeigten einen zu hohen Phosphorgehalt u. waren auch nicht sauerstofffrei. Die schwarze Verb. aus absolut trocknem Piperidin u. P_4H_2 gab dagegen bei der Analyse Zahlen, aus denen hervorgeht, daſs sie ein (mit etwas Phosphor verunreinigtes) Salz, $P_4H_2(C_5H_{11}N)$, ist. Auch den entsprechenden NH_3-Verbb. liegt nicht, wie früher angenommen wurde, ein *Polyphosphorwasserstoff* $P_{10}H_4$, sondern der bekannte Phosphorwasserstoff P_4H_2 zu Grunde. Dieser zeigt demnach schwach saure Eigenschaften; seine Salze, z. B. $P_4H \cdot NH_4$, werden schon durch W. zers., u. gleichzeitig erfolgt, unter Einw. von Hydroxylionen auf den P des P_4H_2, B. von H, Phosphin u. Hypophosphit. — Die Beobachtung, daſs sich der feste Phosphorwasserstoff, im Gegensatz zum hellroten P, mit konz. NH_3 nicht schwärzt, ist durch die geringere Reaktionsfähigkeit des P_4H_2 zu erklären: übergieſst man letzteren mit 25%ig. NH_3 und erwärmt einige Minuten gelinde, so tritt auch hier Dunkelfärbung ein. Nebenprodd. der Rk. dürften Amino- und Iminoderivate des P, z. B. $NH_2 \cdot P : NH$, sein. — Auch die Überführung von weiſsem P in die schwarzen, von FLÜCKIGER für Arsen gehaltenen Stoffe gelingt leicht, wenn man den Phosphor in 25%ig. NH_3 intensiv belichtet.

Die *Umwandlung des weiſsen Phosphors in roten* mittels PBr_3 bei Ggw. von PJ_3 als Katalysator ist früher als bimolekulare Rk. aufgefaſst worden, verläuft aber, wie erneute Messungen ergaben, in Wirklichkeit monomolekular. Das ältere, irrtümliche Resultat erklärt sich dadurch, daſs der sich bildende rote P das PJ_3 mit niederriſs; verarmt aber eine Lsg. an dem in ihr vorhandenen Katalysator, so geht die Umwandlung zwar anfangs sehr schnell, später aber nur langsam vor sich u. täuscht deshalb das Bild einer bimolekularen Rk. vor. — Trotz des monomolekularen Charakters der Umwandlung ist jedoch nicht anzunehmen, daſs der weiſse und der hellrote Phosphor polymorphe Substanzen von gleichem Molekulargewicht seien, dem widerspricht schon die Tatsache, daſs der hellrote P amorph ist, wodurch u. a. seine Neigung zur B. fester Lsgg. erklärt wird. — Auch bei anderen Rkk., welche mit der Abscheidung eines festen Stoffes verbunden sind, z. B. Zerfall des CO in C u. CO_2, Spaltung des Dijodacetylens, C_2J_2, in C_2J_4 u. C, Zers. des PH_3 u. AsH_3, darf man dementsprechend nicht aus der Reaktionsordnung auf die Reaktionsgleichung schlieſsen; es scheint vielmehr die Abscheidung einer festen Substanz, ohne Rücksicht auf den speziellen Charakter der Rk., stets mono-

kular zu verlaufen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4202—9. 12/12. [2/12.] 1903. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

M. Blix, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumtetrabromid bei Gegenwart von $AlBr_3$; Entstehung von Siliciumsulfoharnstoff, $SiS(NH_2)_2$, aus dem Siliciumsulfobromid, $SiSBr_2$.* Nach SERULLAS u. PIERRE soll das *Siliciumtetrabromid*, $SiBr_4$, bei etwa —12° bis —15° schm.; aus völlig reinem Si u. Brom bei Rotglut erhielt der Vf. jedoch stets Präparate, die nach dem Kochen mit Hg bereits bei +5° erstarrten u. den $Kp_{757,4}$. 150.8° zeigten. — H_2S wirkt auf das sd. Bromid nur bei Ggw. von $AlBr_3$ als Katalysator (vergl. RUFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1749; **35**. 4453; C. **1901**. II. 262; **1903**. I. 274) ein; nach 5—6 Tagen ist die HBr-Entw. nahezu beendigt, während ca. 20% $SiBr_4$ in *Siliciumsulfobromid*, $SiSBr_2$, übergegangen sind. Tafeln; F. 93°; $Kp_{18,3}$. 150°; in vielen organischen Solvenzien, namentlich in CS_2, gut l.; raucht an der Luft; zers. sich mit W. explosionsartig in SiO_2, H_2S u. HBr. Reagiert mit trocknem NH_3 in Bzl. unter B. von *Siliciumsulfoharnstoff*, $SiS(NH_2)_2$, u. NH_4Br. Letzteres ist in fl. NH_3 unl., so daſs die Trennung der beiden Verbb. in dem App. von STOCK u. HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 899; C. **1903**. I. 946) leicht gelingt. Das neue Si-Derivat ist ein weiſses, amorphes Pulver, das sich an der Luft langsam in SiO_2, H_2S u. NH_3 zers. u. mit NH_3 oberhalb 0° unter B. von $NH_4 \cdot SH$ und S-haltigem Siliciumimid reagiert; mit Halogenwasserstoffsäuren vereinigt es sich leicht zu Salzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4218—20. 12/12. [27/7.*] 1903. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

M. Blix u. **W. Wirbelauer**, *Über das Siliciumsulfochlorid, $SiSCl_2$, Siliciumimid, $Si(:NH)_2$, Siliciumstickstoffimid (Silicam), Si_2N_2H, und den Siliciumstickstoff, Si_3N_4.* Das *Siliciumsulfochlorid*, $SiSCl_2$, hat in der Geschichte des Si eine interessante Rolle gespielt: Beim Durchleiten von H_2S u. $SiCl_4$-Dampf durch ein glühendes Rohr erhielt PIERRE eine bei 95—100° sd. Fl., die er, unter Zugrundelegung der Formel SiO_2 für Kieselsäure, $SiSCl_2$ formulierte; die DD. dieser Verb. stimmte mit der angenommenen Formel jedoch nur überein, wenn man eine Kondensation des Moleküls auf 3 Vol. annahm. Weil hiernach das Mol.-Gew. des Si ein anderes als 28 sein muſste, wiederholten FRIEDEL u. LADENBURG die Verss. PIERRES, stellten aber an reinerem Material fest, daſs der fragliche Körper garnicht die Zus. $SiSCl_2$ besaſs, sondern das *Siliciumchlorosulfhydrat*, $SiCl_2 \cdot SH$, war. In letzterer Substanz ist nun noch ein Chloratom durch Schwefel ersetzbar: Leitet man ein Gemisch von H_2S u. $SiCl_4$-Dampf mit Hilfe des im Original abgebildeten App. etwa 8 Tage kontinuierlich durch ein schwach rotglühendes Rohr, so geht fast das ganze, primär entstandene $SiCl_2 \cdot SH$ in $SiSCl_2$ über. Letzteres ist gegen Feuchtigkeit äuſserst empfindlich; das Umkristallisieren aus CS_2 muſs deshalb in einem Kolben (vergl. die Abbildung im Original) vorgenommen werden, der durch eine aufgeschliffene u. mit Hg-Dichtung versehene Kappe verschlossen ist, sowie die Zu- und Ableitung von trocknem H gestattet. Unter Erwärmen der Lsg. wird dann H durch den App. geleitet, bis die Kristallisation beginnt. Prismen; F. 75°; $Kp_{23,5}$. 92°; zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erwärmen an der Luft partiell, in $SiCl_4$ u. SiS_2; wird von W. in SO_2, HCl u. H_2S zers. — Auch beim Destillieren des Rohprod. hinterbleibt *Siliciumdisulfid*, SiS_2, das man durch Auskochen mit trocknem CS_2 von anhängendem $SiCl_4$ u. $SiSCl_2$ befreien kann. Das so gewonnene Sulfid ist weit reaktionsfähiger als das auf trockenem Wege bei 700—800° hergestellte: z. B. reagiert es mit fl. NH_3 leicht unter B. von $Si(:NH)_2$ und $NH_4 \cdot SH$. — Ein (ebenfalls schwefelhaltiges) *Siliciumimid*, $Si(:NH)_2$, entsteht ferner bei der Umsetzung von $SiSCl_2$ mit fl. NH_3; zur Darst. eines reinen Präparates ist jedoch nur das *Siliciumchloridammoniak*, $SiCl_4 \cdot NH_3$, geeignet. — Zur Bereitung dieser und ähnlicher

Chloridammoniakkörper ist ein unten erweitertes U-Rohr sehr geeignet, welches (vgl. die Abb. im Original) an der tiefsten Stelle ein das Entweichen der überschüssigen Gase ermöglichendes Glasrohr trägt. Unter Kühlen mit Eiswasser werden die Gasströme dann so reguliert, daſs die Rk. im erweiterten Teile des Rohres vor sich geht, wo sich dann auch die fertige Doppelverb. ansammelt. — Behandelt man das $SiCl_4 \cdot 6NH_3$ in dem App. von STOCK u. BLIX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3042; C. **1901**. II. 1035) mit fl. NH_3 bei 80—90°, so wird der entstehende Salmiak vom NH_3 gel.; das unl. Imid enthält nach 24—28-stdg. Erwärmen im Vakuum auf 60° kein überschüssiges NH_3 mehr. Lockeres, weiſses Pulver; wird von feuchter Luft langsam, von W. momentan in SiO_2 und NH_3 zers.; besitzt, gleich dem Borimid, basische Eigenschaften u. liefert mit fl. HCl das Salz $Si(:NH \cdot HCl)_2$ als weiſses, an der Luft ziemlich beständiges Pulver. — SCHÜTZENBERGER u. COLSON (Jahresber. **1879**. 201. **1881**; 202) haben beim Sättigen von $SiCl_4$ mit trocknem NH_3 eine Substanz erhalten, der sie die Formel $Si_6NH_{10}Cl_8$ zusprachen, u. die beim Erhitzen in NH_3-Strome in Si_2HN_3 überging. — An Stelle des erwähnten Chlorprod. gewannen die Vff. dagegen stets die Verb. $SiCl_4 \cdot 6NH_3$. — Erhitzt man das Siliciumimid in einem indifferenten Gase, z. B. Stickstoff, auf 900°, so geht es unter Abspaltung von NH_3 in das dem Phospham analoge *Siliciumstickstoffimid*, Si_2HN_3, über; geruch- u. geschmackloses, rein weiſses Pulver, das von W. nicht verändert, von sd. Alkali dagegen in SiO_2 u. NH_3 gespalten wird u. beim Erhitzen auf 1200—1300° in den *Siliciumstickstoff*, Si_3N_4, übergeht.

Auch aus dem von ROSENHEIM u. SCHÜTTE (Z. f. anorg. Ch. **26**. 239; C. **1901**. I. 608) beschriebenen *Titanchloridammoniak*, $TiCl_4 \cdot 4NH_3$, ist durch Erhitzen eine nahezu chlorfreie, weiſse, amorphe Verb. erhältlich, die das *Titanamid*, $Ti(NH_2)_2$, sein dürfte und durch NH_3-Abspaltung einen Titanstickstoff liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4220—28. 12/12. [27/7.*] 1903. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Arthur Jaques, *Zersetzung von Natriumthiosulfat durch Hitze.* Bei raschem Erhitzen von Natriumthiosulfat zers. sich dasselbe in der Nähe der h. Gefäſswand, noch während W. abgegeben wird. Die hierbei stattfindende B. von H_2S erklärt Vf. dahin, daſs S im Entstehungszustande durch den Einfluſs des gebildeten Na_2SO_3 unter Mitwirkung des Kristallw. reduziert wird. Der Gesamtvorgang wird durch das Schema wiedergegeben: $Na_2S_2O_3 + S + H_2O = H_2S + Na_2SO_4$. Im Rückstande wird S, Na_2SO_3 und Na_2SO_4 gefunden; SO_2 entsteht nicht. (Chem. News **88**. 295. 18/12. 1903.)

MITTASCH.

C. A. Lobry de Bruyn, *Die Hydrate des Nickelsulfats und der Methylalkohol.* Im Anschluſs an eine frühere Unters. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**. 112; C. **92**. II. 698), welche ergeben hatte, daſs wasserfreier Methylalkohol die Fähigkeit besitzt, die Vitriole des Zn, Co, Ni, Fe, Mg u. Cu in erheblichen Mengen aufzulösen, wurde das Verhalten der Hydrate des *Nickelsulfats* gegen *Methylalkohol* verschiedener Konzentration einem eingehenderen Studium unterworfen. In der nachfolgenden Tabelle ist zu verstehen unter Ni 7 das Hydrat $NiSO_4 + 7H_2O$, wie es durch Umkristallisieren von käuflichem Ni-Vitriol gewonnen wurde; unter Ni 6α das bläulichgrüne Hydrat $NiSO_4 + 6H_2O$, welches beim Umkristallisieren von Ni-Vitriol aus H_2SO_4 vom D. 1,3—1,4 erhalten wird, u. unter Ni 6β ein neues Hydrat, gleichfalls von der Zus. $NiSO_4 + 6H_2O$, aber von grünlicherem Ton als sein Isomeres, welches gebildet wird sowohl beim Vermischen einer konz. Lsg. des Vitriols in absol. CH_3OH mit $^1/_4$—$^1/_2$ Volumen H_2O wie auch beim Vermischen einer konz. wss. Lsg. des Sulfats mit $^3/_4$ ihres Volumens CH_3OH. Mit Ni 3,3 ist das Alkohydrat $NiSO_4 + 3H_2O + 3CH_4O$ bezeichnet, welches sich in kristallinischen Krusten ausscheidet, wenn konz. Lsgg. der Hydrate, insbesondere des Salzes

Ni 7, in absol. CH_3OH sich selbst überlassen werden. Die in den Rubriken für die Hydrate sich findenden Zahlen geben an, wie viel Gramme wasserfreien Nickelsulfats enthalten sind in 100 g einer bei 14° mit dem betreffenden Hydrat gesättigten Lsg.; p bezeichnet den Gehalt des Methylalkohols in Gewichtsprozenten.

p	Ni 7	Ni 6α	Ni 6β	Ni 3,3	p	Ni 7	Ni 6α	Ni 6β
100	16,8	12,4	15,7	3,72	83	0,985	—	—
97,5	13,9	10,6	12,4	0,77	82	0,83	—	—
95	11,6	6,5	10,0	0,455	81	0,665	—	—
92,5	8,12	3,06	5,61	0,50	80	0,653	0,25	0,415
90	5,78	1,18	2,35	0,70	60	0,805	0,46	0,75
89	—	—	1,79	1,01	45	1,73	—	—
88	—	—	1,29	1,25	40	2,78	2,43	3,11
87	—	—	0,97	1,48	35	4,55	—	—
86	—	—	0,735	1,73	30	6,33	—	—
85	1,52	0,315	0,61	1,93	20	13,7	14,7	14,1
84	1,06	—	—	—	0 (H_2O)	26,7	26,0	27,2

Die Löslichkeitsbestst. des Salzes Ni 3,3 konnten nur mit 85—100%ig. CH_3OH ausgeführt werden, weil das Alkohydrat bei Ggw. von CH_3OH, der mehr als 15 bis 16% H_2O enthält, nicht mehr als solches bestehen kann, sondern sich aldann langsam in eins der 6 Mol. H_2O enthaltenden Hydrate, anscheinend in das Salz Ni 6β, umwandelt. — Fünf Bestst. wurden noch mit einem Hydrat $NiSO_4 + 4H_2O$ ausgeführt, das in geringen Mengen beim Umkristallisieren des Salzes Ni 7 aus H_2SO_4 vom D. 1,4, aber nur ein einziges Mal, erhalten wurde; es lieferte bei 10° für p = 100, 80, 50, 20 und 0 die Werte 7,38, 0,66, 1,43, 14,8 und 25,1. Das beim Erhitzen des Hydrats Ni 7 auf 180—185° resultierende Hydrat $NiSO_4 + 1H_2O$ ist in absol. CH_3OH nur swl.; wasserfreies $NiSO_4$ wurde bei 8—9-monatlicher Einw. von absol. CH_3OH zu 1,34% von demselben aufgenommen.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daſs das Hydrat Ni 7 sich in CH_3OH leichter löst als die Hydrate Ni 6, daſs das Hydrat Ni 6β sich leichter löst als das isomere Hydrat Ni 6α, und daſs das Hydrat $NiSO_4 \cdot 4H_2O$ am wenigsten l. ist; es zeigt sich ferner, daſs die Löslichkeit der Hydrate in CH_3OH bei einer zwischen 80 und 70% liegenden Alkoholkonzentration, die des Alkohydrats Ni 3,3 bei einer Alkoholkonzentration von ca. 95% ein Minimum erreicht. — Bemerkenswert ist, daſs das Salz Ni 3,3 im Gegensatz zu den in absol. Äthylalkohol fast unl. Hydraten sich in diesem Lösungsmittel viel leichter auflöst als in absol. CH_3OH. — Was die Farbe der Hydrate in methylalkoh. Lsg. betrifft, so ist diese etwas grünlicher als die der entsprechenden wss. Lsgg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 407—20. 10/11. [August.] 1903. Amsterdam.) HENLE.

C. A. Lobry de Bruyn u. **C. L. Jungius**, *Zustand der Nickelsulfathydrate in methylalkoholischer Lösung.* Zur Beantwortung der Frage, ob ein Salzhydrat auch in Lsg. als Hydrat bestehen bleibt, haben die Vff. frühere Verss. unter sorgfältigerer Beachtung aller Umstände wieder aufgenommen. Die relative Kp.-Erhöhung von Methylalkohol durch W. (1%) beträgt im Mittel 0,28°; die elektrolytische Dissociation des $NiSO_4$ in Methylalkohol ist sehr gering (s. nachfolg. Ref.). Das Verf. bestand darin, daſs zu reinem Methylalkohol die Hydrate $NiSO_4 + 7$ aq., oder 6 aq., oder 3 aq. in wachsenden Mengen zugefügt und die Kp.-Erhöhung einerseits beobachtet, andererseits unter der Annahme berechnet wurde, daſs alles W. gebunden geblieben wäre. Aus der sich ergebenden Differenz wird weiter gefunden, daſs die genannten Hydrate ca. 1 Mol. W. gebunden behalten, während sie die übrigen an den A. abgeben. Hiernach ist es wahrscheinlich, daſs wss. Lsgg. sich ebenso ver-

halten, d. h. dafs auch in wss. Lsg. wenigstens ein Teil des Hydratw. gebunden bleibt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 421—25. 10/11. [Juni.] 1903. Amsterdam. Lab. für organ. Ch.) MITTASCH.

C. A. Lobry de Bruyn u. **C. L. Jungius**, *Elektrische Leitfähigkeit der Nickelsulfathydrate in methylalkoholischer Lösung.* Eine Auflsg. von $NiSO_4 \cdot 7$ aq. oder 6 aq. in Methylalkohol zeigt sofort nach ihrer Herst. dieselbe elektrische Leitfähigkeit, wie nach Verlauf längerer Zeit, selbst wenn mittlerweile die Lsg. zum Sieden erhitzt und hierauf wieder abgekühlt worden ist. Wenn also aus derartigen Lagg. nur langsam wasserärmere Salze, bezw. Alkohydrate auskristallisieren, so bezieht sich die Verzögerung lediglich auf die Abscheidung der festen Phase. Die Lagg. der verschiedenen Hydrate des $NiSO_4$ zeigen in Methylalkohol nur geringe elektrische Leitfähigkeit (ca. $^1/_{20}$ von der in W.); geringe Mengen W. sind ohne merklichen Einfluſs. Die molekulare Leitfähigkeit sinkt anfangs mit wachsender Verdünnung und erreicht bei ca. 128 l ein Minimum, worauf ein langsames Ansteigen folgt. Eine Berechnung von μ_∞ ist darnach unmöglich, doch ist ersichtlich, dafs die elektrolytische Dissociation viel schwächer ist, als bei Salzen mit einwertigen Ionen in Methylalkohol. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 426—29. 10/11. [Juni.] 1903. Amsterdam.) MITTASCH.

F. A. H. Schreinemakers, *Wirkung von Schwefelsäure auf Bleichlorid.* Bringt man im luftleeren Raume $PbCl_2$ mit H_2SO_4 zusammen, so macht sich eine umkehrbare Rk. geltend, die zu bestimmten Gleichgewichtszuständen führt. Da die entstehende HCl gasförmig ist, so kann man den Betrag der Umsetzung manometrisch feststellen. Vf. verwendete ein evakuiertes Glasgefäſs, in welches $PbCl_2$, $PbSO_4$ u. H_2SO_4 eingeführt wurden; dasselbe befand sich in einem Thermostaten u. war mit einem Manometer verbunden. Je nach der Temperatur stellt sich ein bestimmter Grenzdruck ein, der aber, wie die Verss. zeigen, sehr langsam erreicht wird u. in verschiedenen Apparaten anscheinend nicht immer der gleiche ist. Derselbe wächst mit steigender Temperatur und fällt bei sinkender auf den früheren Wert. Nachstehend sind einige Resultate verzeichnet:

Temperatur:	18,7°	24,9	31,0	37,8	46,8	52,8
Druck:	508 mm	678	902	1214	1752	2227

Durch Interpolation wird gefunden, dafs bei 27,2° der Druck 1 Atmosphäre, bei 43° 2 Atmosphären beträgt. Läſst man also bei Temperaturen unter 27,2° HCl von Atmosphärendruck auf $PbSO_4$ einwirken, so wird H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, bis der Gleichgewichtsdruck erreicht ist. Die Verss. von COLSON sind nicht direkt vergleichbar, da bei seinen Temperaturen von 0 und 10° die H_2SO_4 jedenfalls fest war. Aus der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur wird (für den App. mit bester Einstellung) berechnet, dafs bei der Rk. von 1 Mol. H_2SO_4 mit $PbCl_2$ eine Wärmemenge von ca. 8 Cal. aufgenommen wird. — Einige Verss. wurden mit $CuCl_2$ und $CoCl_2$ ausgeführt. Bei $CoCl_2$ beträgt der Grenzdruck der HCl bei 0° über 5 Atmosphären. (Chemisch Weekblad **1**. 81—89. 14/11. [Okt.] 1903. Leiden.) MITTASCH.

Georg Kassner, *Über die Bildung von Mennige durch Licht und Luft. Beitrag zur chemischen Wirkung des Lichtes.* Vf. hat die *Lichtoxydation des gelben Bleioxyds* in einem mehrere Jahre währenden Versuch verfolgt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Durch gleichzeitige Einw. von Licht u. O auf Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur wird letzteres zu Plumbaten oxydiert, welche sich bei langdauernder Einw. der Zus. der Mennige nähern. — 2. Die unter dem

Einfluſs des Sonnenlichtes erfolgte Oxydation des Bleioxyds wird auf Anlagerung freier O-Atome zurückgeführt u. ist vermutlich eine Folge der Ionisation des Luftsauerstoffs durch das Licht. — 3. Die unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes erfolgte Oxydation des Bleioxyds (und wahrscheinlich noch vieler anderer wasser- oder wasserstofffreier Substanzen) ist eine Erscheinung, welche wesentlich anderer Natur ist, als die unter der Bezeichnung „Autoxydation" verstandenen Vorgänge der Oxydation durch indifferenten O, bei denen in primärer Rk. ganze O-Moleküle an die oxydablen Stoffe oder deren Teilstücke angelagert werden, u. bei denen in sekundärer Rk. oft die Aktivierung folgt. — 4. Der Fall der Oxydation des Bleioxyds durch O unter dem Einfluſs des Lichtes scheint wegen seiner Übersichtlichkeit und des Fernbleibens störender Nebenrkk. geeignet zu sein, einen Ausgangspunkt für eine einheitliche Erklärung der chemischen Wirkung des Lichtes zu bilden. (Arch. der Pharm. **241**. 696—708. 15/12. 1903. Münster. Chem. Inst. d. Univ., Pharm. Abt.)

DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Existenz eines monoammoniakalischen Silbernitrats.* Vor 20 Jahren hat Vf. die Existenz der Verb. $AgNO_3 \cdot NH_3$ behauptet. KURILOW erkannte aber, daſs ein Gemisch von $AgNO_3 \cdot (NH_3)_2$ u. $AgNO_3$ die Monoammoniakverbindung vorgetäuscht hat. Analytische Verss. mit Lgg. von $AgNO_3$ u. 1 oder 2 Mol. Ammoniak führten den Vf. beim Eindampfen zu keiner Entscheidung. Nun suchte er durch fraktionierte Kristallisation die Aufklärung zu bringen, indessen versagten solche Verss. Aus der Unters. von Mutterlangen konnte er aber ermitteln, daſs so viel freies $AgNO_3$ zur Abscheidung kommen kann, daſs sogar ein Überschuſs von Ammoniak in der Mutterlauge bleibt, und von da ab der Krisallisationsvorgang sich zwischen der B. von $AgNO_3$ und $AgNO_3(NH_3)_2$ abspielt. Nun ist seit langem bekannt, daſs durch wenig Ammoniak Silbernitrat unter Fällung von Silberoxyd zerlegt wird. Dieses löst sich im Überschuſs von NH_3 indessen wieder auf. Vf. untersuchte nun die quantitative Beziehung dieser Rk. und fand, daſs das Maximum der Zersetzung zu beobachten ist, wenn 1 Mol. $AgNO_3$ mit 1 Mo NH_3 zusammentrifft. Diese Beobachtung ist zwar nicht neu, aber die erhaltenen Resultate erlauben, doch einen allgemeinen Ausdruck der Gleichgewichte in den verschiedenen untersuchten inhomogenen Systemen aufzustellen. Unter der Annahme, daſs nur die reversible Rk.:

$$AgNO_3 + AgNO_3(NH_3)_2 + H_2O \rightleftharpoons Ag_2O + 2NH_4NO_3$$

in Frage kommt, führt das Massenwirkungsgesetz zu der Formel:

$$\frac{p^2}{(2-n-p)(n-p)} = K \quad (p = \text{Zahl der zersetzten } AgNO_3\text{-Mol.}, n = \text{Zahl der } NH_3\text{-Mol.}).$$

In der Tat ist K zwischen 0,5—1,5 Mol. NH_3 sehr nahe konstant = 0,0054, wie aus der Originaltabelle hervorgeht; die geringen Abweichungen lassen sich leicht auf die Löslichkeit des Ag_2O in W. zurückführen, so daſs der Schluſs berechtigt ist, daſs in den wss. Lgg., welche weniger als 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol $AgNO_3$ enthalten die Existenz eines monoammoniakalischen $AgNO_3NH_3$ nicht zugegeben werden kann. Andere Unterss. haben das gleiche für höhere NH_3-Konzentrationen bewiesen. Zwischen reinem $AgNO_3$ und $AgNO_3(NH_3)_2$ scheint Isomorphismus und gegenseitige Löslichkeit zu bestehen. Im auffallenden Gegensatz steht dazu die Verb. $AgNO_3 \cdot NH_3$. (Journal de Chimie Physique **1**. 345—57. November. [26/9.] 1903. St. Nicolas.)

MEUSSER.

J. C. Blake, *Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol.* Bei der Herst. von Ag-Hydrosol nach BREDIG wird (namentlich bei geringer Stromstärke) auch die Anode angegriffen, wobei sich infolge anodischer Oxydation bestimmte Ag-Verbb bilden. Dies wird durch Verss. bestätigt, bei denen Ag-Elektroden ohne Funken-

entladung in einigen cm Entfernung mit 110 Volt in reines W. eingetaucht wurden; die Kathode blieb unverändert, während die Anode oxydiert wurde, wobei sich weiße und gelbliche Wolken durch die Fl. verbreiteten und hier auflösten; durch das gleichzeitig gebildete Ag-Peroxyd, welches die Anode überzieht, wird dieser Vorgang jedoch immer mehr eingeschränkt. Die Lsg. zeigte infolge des aufgel. AgOH alk. Rk.; ein Teil des Ag blieb in Suspension. Bei Anwendung von A. statt W. wird nur die Kathode angegriffen, unter B. eines schwarzen Alkosols. Vf. hält es nach seinen Verss. für ausgemacht, daſs bei dem Verf. von BREDIG sich Ag-Verbb. gebildet haben. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 431—32. Dez. 1903. Yale Univ. Kent. Chem. Lab.) MITTASCH.

Joseph Girard, *Über einige Kupfersalze und die Färbung metallischer Oberflächen mit Hülfe von Hyposulfitdoppelsalzen.* Natriumsulfit reduziert Cuprisalze, namentlich das Acetat, unter B. farbloser Cuprosulfitsalze. Nach PRYZVOSNICK wird Kupferblech in einer Lsg. von Na-Hyposulfit unter B. von Cu_2S angegriffen. Nach MERZ u. WEITH soll das Kupfer erst durch das in eigenem Kristallw. geschmolzene Na-Hyposulfit unter B. von CuS und Cu_2S angegriffen werden. Nach Vfs. Erfahrung wird Blattkupfer in einer 10%ig. Na-Hyposulfitlsg. nur wenn es schlecht entfettet ist, angegriffen, in gut gereinigtem Zustande bleibt es auch mehrere Minuten bei 60—65° ohne sichtbare Veränderung. In Pulverform wird Kupfer recht schnell unter B. von Cu_2S verändert, Messing wird nur wenig angegriffen.

8 Mol. Na-Hyposulfit verbinden sich in der Kälte mit 6 Mol. Kupfersulfat unter Entfärbung und B. eines gelben kristallisierten Körpers der Formel $2S_2O_3Na_2 \cdot 3S_2O_3Cu_2$. Bei denselben Gewichtsverhältnissen bildet sich bei 45° das braune „SIEWERTsche" Salz $S_2O_3Na_2 \cdot S_2O_3Cu_2 \cdot CuS \cdot 4H_2O$, das sich bei 50° in Na_2SO_4, CuS, Cu_2S und SO_2 zers. 2 Mol. Na-Hyposulfit und 1 Mol. $CuSO_4$ geben in der Kälte das Doppelsalz $S_2O_3Cu_2 \cdot S_2O_3Na_2 \cdot 3H_2O$. Mit einer konz. Lsg. von Bleiacetat gibt dieses Doppelsalz einen weiſsen voluminösen Nd., der weder Bleisulfat, noch Bleihyposulfit enthält, ll. in W. ist, schnell in Cu_2S und PbS zerfällt und die Formel $(S_2O_3Cu)_2Pb + 3H_2O$ zu haben scheint. Bei Verwendung von 8 Mol. Na-Hyposulfit und 5 Mol. $CuSO_4$ entsteht $3S_2O_3Cu_2 \cdot 2S_2O_3Na_2 \cdot 8H_2O$. Nimmt man die Mischung bei 85—90° vor, oder erhitzt man beliebige Gemische von Hyposulfit und $CuSO_4$ auf diese Temperatur, so bildet sich schlieſslich immer Cu_2S, SO_2, Na_2SO_4 und Schwefel. Kupferacetat verhält sich ganz gleich. Die Hyposulfitdoppelsalze des Kupfers zersetzen sich auch in der Kälte allmählich unter Abscheidung von Cu_2S. Die Fällung eines Kupfersalzes durch H_2S wird sehr beschleunigt, wenn man der Fl. einige Tropfen einer konz. Na-Hyposulfitlsg. zugibt und zum Kochen erhitzt.

Taucht man eine Kupferplatte in eine Lsg. der besprochenen Kupferdoppelsalze, so tritt eine schnelle Zers. unter Ausscheidung von Cu_2S ein. Die Kupferplatte überzieht sich mit einem irisierenden Überzuge, der aber an feuchter Luft schnell verschwindet. Nickel oder polierter Stahl werden zuerst verkupfert und bekommen dann den irisierenden Überzug. Taucht man je 2 Kupferplatten oder Nickelplatten, von denen eine poliert sein muſs, in ein Bad einer Lsg. von je 1 Grammmol. $CuSO_4$ und Bleiacetat und 2 Grammmol. Na-Hyposulfit in 6 Litern W. und erhitzt auf 90—100°, so erhält man auf den Platten prachtvolle Färbungen, grün, violett, blau, indigoblau bis rot mit prachtvollem Metallglanz, bei Nickel von einem Moiréglanz, wie ihn Seidenstoffe zeigen. Alle Metalle, die sich verkupfern lassen, färben sich derartig. Vf. fährt mit seinen Verss. fort. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 464—68. Dez. 1903. Paris.) WOY.

A. Miolati, *Über die gelbe Phosphormolybdänsäure.* (Gaz. chim. ital. **33**. II. 335—48. — C. **1903**. II. 789.) ROTH-Breslau.

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der sauren Lösungen von Molybdänsäureanhydrid und über einige Verbindungen des Molybdäntrichlorids.* (Gaz. chim. ital. **33**. II. 349—62. — C. **1903**. II. 652.) ROTH-Breslau.

J. C. Blake, *Verhalten kolloidaler Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und gegen Elektrolyte.* Die Goldlsg. wurde durch Einw. einer äth. Lsg. von $AuCl_3$ (bei 170° getrocknet) auf Ä.-haltiges Acetylenw. hergestellt (vergl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 381; C. **1903**. II. 1311). In einem Becherglase erfährt diese Lsg. bei Anlegung einer Potentialdifferenz von 110 Volt, mit Au- oder Pt-Drähten als Elektroden, keine Veränderung, während bei Anwendung von U-Röhren infolge der eingeschränkten Diffusion eine elektrische Wanderung und Konzentrierung des Au beobachtet wird. Die Kathodenfl. wird farblos, die Anodenlsg. erst tiefer, dann schwach gefärbt; an der Umbiegungsstelle des U-Rohres konz. sich alles Au in Form einer roten Wolke, die mit reinem W. rote kolloidale Au-Lsg. zurückbildet. Die Verss. werden besonders instruktiv, wenn in einem Schenkel ein Asbestpfropf lose oder dicht angebracht wird. Wenn durch vorhergehende Dialyse die HCl entfernt worden ist, bleibt die Erscheinung im wesentlichen unverändert. Vf. gibt eine Erklärung der Beobachtungen, indem er auf analoge Tatsachen hinweist, die von LEHMANN an Suspensionen in Gelatine und von HARDY an Eieralbumin gefunden worden sind.

Bei der Einw. von Elektrolyten sind folgende Fälle zu unterscheiden: 1. Koagulation roter Goldlsgg. 2. Nd. solcher. 3. Koagulation blauer Goldlsgg. 4. Nd. solcher. 5. Umwandlung roter Goldlsgg. in blaue (mit nachfolgender Absetzung). Die in Bezug auf letzteren Punkt mit einer Anzahl Elektrolyten erhaltenen Resultate werden mitgeteilt. Es wurde in der Weise verfahren, daſs eine Goldlsg. von 0,044 g pro Liter mit Elektrolyten titriert u. der Farbumschlag (durch Purpur) festgestellt wurde. Die Farbänderung tritt bei einer bestimmten Konzentration plötzlich ein. Der Zeitfaktor kommt wenig ins Spiel, da der Endpunkt rasch erreicht wird; die Titration konnte in 2—5 Minuten beendigt werden, während die nachfolgende völlige Ausfällung längere Zeit erforderte. Die Verss. bestätigten die Hypothese HARDYs, daſs die Aktivität von Elektrolyten gegen kolloidale Lsgg. eine Exponentialfunktion der Valenz des basischen Bestandteiles ist; so war die erforderliche Endkonzentration für NaCl 22,4mal so groſs wie für $BaCl_2$, und für dieses 14,5 mal so groſs wie für K-Alaun. Die Wirkung der Mischung zweier Elektrolyten mit verschiedenen basischen Bestandteilen ist mehr subtraktiver als additiver Natur. Eine mit Ä. gesättigte Lsg. bedarf eines gröſseren Elektrolytzusatzes als eine nur wenig Ä. enthaltende. Wird die Titration während des Durchganges eines elektrischen Stromes vorgenommen, so wird der Umwandlungspunkt verschoben; jedoch sind die Erscheinungen verwickelter Natur, wie daraus hervorgeht, daſs die Aktivität von Alaun erhöht, von Na_2SO_4 vermindert wird. Wird die Titration bis zum Auftreten des Violett fortgesetzt, so fällt das Au nicht langsam in Form eines violetten Pulvers, sondern rasch und vollständig als blaues Pulver nieder. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 433—41. Dez. 1903. Yale Univ. Kent. Chem. Lab.) MITTASCH.

Camille Matignon, *Einwirkung des Sauerstoffsalzsäuregemisches auf einige Metalle.* (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1497; C. **1902**. II. 324). Sämtliche Metalle der Platingruppe werden durch das HCl-O-Gemisch in Chloride übergeführt. — *Palladium* löst sich, wenn es in Form von dünnem Blech in einem mit O gefüllten Glase der Einw. von konz. HCl bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird, langsam zu $PdCl_2$ auf. — *Ruthenium* wird in Form von Schwamm bei gewöhnlicher Temperatur nur äuſserst langsam angegriffen, im Rohr bei 125°

aber im Laufe einiger Stunden gel. — *Iridium* ist in kompakter Form gegen das HCl-O-Gemisch, wenn es frei von Fe ist, in der Kälte beständig, dagegen wird es bei 150° im Rohr im Laufe einiger Stunden merklich angegriffen. — Gekörntes *Rhodium* reagiert mit dem erwähnten Gemisch in der Kälte nicht, bei 150° langsam, rascher bei 200°. — *Osmium* löst sich als Schwamm bei 150° in dem HCl-O-Gemisch langsam auf. — Das HCl-O-Gemisch ist außerdem ein vorzügliches Reagens zum Nachweis von Fe in geschmolzenem Au, Ir u. Rh. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1051—52. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

C. Chabrié u. A. Bouchonnet, *Über die Darstellung des Iridiumsesquiselenids.* Leitet man H_2Se in der Hitze in eine Iridiumsesquichloridlsg. ein, so fällt Iridiumsesquiselenid, Ir_2Se_3 in Form eines amorphen, schwarzen Nd. aus. Gewöhnliche HNO_3 ist selbst in der Hitze ohne Einw., rauchende HNO_3 reagiert bei 250° im Rohr langsam auf das Selenid. Ein KNO_3-$KClO_3$-K_2CO_3-Gemisch greift das Selenid bei Rotglut nur unvollständig an, Königswasser (gleiche Teile HCl u. HNO_3) löst es langsam in der Hitze auf. — Bei dem Vers., das Selenid durch Erhitzen der Komponenten auf Rotglut in kristallinischer Form darzustellen, erhielten Vff. eine undeutlich kristallinische M., die den erwähnten Reagenzien gegenüber noch widerstandsfähiger war, als das amorphe Selenid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1059—61. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Luigi Mascarelli, *Einwirkung von Salpetersäure auf das Acetylen.* Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht (vergl. auch BASCHIERI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 391; C. **1900**. II. 528, sowie Vf. und TESTONI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 442; C. **1901**. II. 177) über die bisher erhaltenen Prodd. beim Durchleiten eines Acetylengasstromes durch HNO_3, D. 1,52.

a) Neutrale Prodd.:
- $C_4H_3O_7N_5$, feste Verb., explosiv, F. 78°, zers. sich in
  - $C_4H_2O_6N_4$, fest, F. 108°.
  - $C_{12}H_{22}O_3N_2$ (?), Fl., Kp_{55}. 135—140°.
- $C_6H_4O_8N_4$, fest, F. 120°.
- $C_6H_4O_9N_4$, Fl., Kp_{40}. 112°.

b) Saure Prodd.:
- $HC(NO_2)_3$, Fl., explosiv.
- $C_4H_3O_8N$, einbasische feste S., F. 149°.

Alle diese Verbb., deren Struktur wegen ihrer geringen Menge noch nicht aufgeklärt werden konnte, sind beständig gegen k. $KMnO_4$ sowie selbst gegen sd. Mineralsäuren; beim Erhitzen mit Alkalien entwickeln sie mehr oder weniger rasch NH_3.

Experimenteller Teil. Verbindung $C_4H_3O_7N_5$ und ihre Zersetzungsprodukte. Aus Chlf. und Aceton gelbe Kristalle, die rein nur durch Waschen des direkt gefällten Prod. mit dest. W. u. Trocknen im Vakuum erhalten wurden. F. 78°, l. in konz. HNO_3, daraus durch W. wieder ausfällbar. Beim Kochen mit PAe. am Rückflußkühler (7—8 g), bezw. auch schon bei längerem Stehen ohne Lösungsmittel zers. sich die Verb., wohl unter Entw. von N_2O_4, in den *Körper* $C_4H_2O_6N_4$, F. 108°, unl. in Bzl., und ein gelbes *Öl*, $C_{12}H_{22}O_5N_2$ (?), (Ausbeute 0,5 g). gelbe, stechend riechende und die Schleimhäute angreifende Fl., Kp_{55}. 135—140°, unl. in W., ll. in k. Bzl. — *Verb.* $C_6H_4O_8N_4$. B. Aus dem Filtrat der explosiven Verb., F. 78°, wurde dieselbe durch Neutralisieren mit KOH und Ausäthern ge-

wonnen. Lange, gelbliche Prismen, F. 120°. Daneben wurde noch ein *Öl*, $C_6H_4O_6N_4$, in sehr geringen Mengen isoliert, farblose, sich bald gelblich färbende Fl., Kp_{40}. 112°, unl. in SS. und Alkalien, mit letzteren beim Erhitzen sich zers. Die einbasische *Säure* $C_4H_3O_3N$ ist stärker als CO_2, enthält keine NO_2-Gruppe und liefert in wss. Lsg. mit der essigsauren Lsg. von Phenylhydrazin anstatt eines Hydrazons ein *Phenylhydrazinsalz*, $C_6H_5 \cdot HN : NH_2 \cdot C_4H_3O_3N$, aus A. weifse Schüppchen, F. 176° unter Zers., unl. in Ä. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 319—24. 12/12. [Juli] 1903. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Giuseppe Oddo, *Direkte Chlorierung der einfachen Äther*. Vf. kündigt Unterss. an, die er in Gemeinschaft mit MAMELI und CUSMANO im Anschlufs an die von ihm angegebene Methode der Ätherifikation mittels anorganischer Salze (Gaz. chim. ital. **31**. I. 285; C. **1901**. II. 180) durchgeführt hat. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 372. 12/12. [August] 1903. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

E. Varenne u. **L. Godefroy**, *Über die Hydrate des Äthylalkohols*. Vff. haben mit Hilfe des von VARENNE konstruierten *Chronostiliskops*, eines Kapillarviskosimeters mit konstantem Druck, gefunden, dafs der Äthylalkohol aufser dem bereits bekannten Hydrat $C_2H_5OH + 3H_2O$ 2 weitere, wohldefinierte Hydrate, nämlich $C_2H_5OH + 6H_2O$ u. $+ 2H_2O$ bildet, und dafs wahrscheinlich noch 2 andere Hydrate, nämlich $3C_2H_5OH + 2H_2O$ u. $C_2H_5OH +$ ca. $22H_2O$ existieren. Vff. führten ihre Beatst. in der Weise aus, dafs sie einfach den App. mit der zu untersuchenden Fl. füllten, die Zeit notierten, welche die Fl. verbrauchte, um von der oberen bis zur unteren Marke auszulaufen, und aus den gewonnenen Werten eine Kurve konstruierten, indem sie die Auslaufzeiten als Ordinaten, den A.-Gehalt als Abszissen eintrugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 993—96. [7/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Paul Dutoit und **Arthur Fath**, *Polymerisation und Dissociationsvermögen der Oxime*. Vff. wollen einen Beitrag liefern für die Kenntnis der Beziehungen zwischen der Polymerisation und dem Dissociationsvermögen eines Lösungsmittels. Alle Oxime bereiteten die Vff. sich selbst aus den entsprechend gereinigten Aldehyden und Ketonen. Dabei machten sie einige neue Beobachtungen. — Der Umwandlungspunkt des *Acetaldoxims* vom F. 47° ist nicht bekannt, er mufs unter 0° liegen. Das Gleichgewicht zwischen syn- u. anti-Aldoximen ist zwischen 0 u. 96° unabhängig von der Temperatur. — *Propionaldoxim* verhält sich in dieser Beziehung ähnlich. — *Isovaleraldoxim*, destilliert bei 78,5—79° unter 21 mm Quecksilberdruck. Die Zus. der Mischung der beiden Oxime syn und anti ändert sich nicht mit der Temperatur. — *Phenanthaldoxim* gibt nach 3-stündigem Erwärmen ein Gleichgewicht, das durch eine bei 34,3° schmelzende Mischung von α und β dargestellt wird. Dieses ändert sich aber etwas mit der Temperatur. — *Acetoxim* destilliert bei 134,7—134,75 unter 728° mm und schmilzt bei 59,85°. — *Mesityloxydoxim* wurde nach der Methode von HARRIES und JABLONSKY dargestellt. Wenn man das kristallisierte Prod. auf 77,1° erhitzt, dann sinkt der F. auf — 5°, wenn man auf 97,5° erhitzt, fällt er sogar auf — 10°. Mischungen, deren F. zwischen 20 u. 50° liegen, verflüssigen sich bei gewöhnlicher Temperatur und bilden dann nicht mehr eine Modifikation mit höherem F. Das Mesityloxydoxim bildet ein Beispiel für die Existenz zweier Modifikationen, deren Gleichgewicht mit der Temperatur sich ändert. — Nach dem Vorstehenden kann man drei Arten von Oximen unterscheiden: 1. Solche, welche wie Acetoxime nur in einer Form bekannt sind. 2. Solche, deren Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen unabhängig von der Temperatur ist (Acetaldoxim, Önanthaldoxim, vielleicht Propionaldoxim und Isovaleraldoxim) und schliefslich solche, deren Gleichgewicht zwischen beiden Formen mit der Temperatur

sich ändert. (Mesityloxydoxim und vielleicht Methylpropylketoxim.) Nur mit den ersten beiden Klassen können eindeutige Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund der Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur vorgenommen werden. Die Ergebnisse der Messungen, welche Temperatur, kapillare Steighöhe, Dichte, Viskosität etc. umfassen, sind in Tabellen aufgeführt, die in dem Original eingesehen werden müssen. Es ergibt sich daraus, daſs die Oxime polymerisiert sind, jedoch nicht in welchem Grade. Macht man aber die Annahme, daſs, die Komplexität durch alle Temperaturen gleich ist, dann berechnet sich aus der Formel von RAMSAY u. SHIELDS $x^{2/3} = \frac{2{,}12}{K}$ der Assoziationsfaktor für Methylpropylketoxim zu 1,36 u. für Propionaldoxim zu 1,95. Die Zahlen sind aber unsicher. Ferner kann man erkennen, daſs die Oxime weniger polymerisiert sind als W., primäre Alkoholfettsäuren, stärker als Ketone und Nitrile. Zum weiteren Beweise für die Polymerisation haben die Vff. auch die Gefrierpunktserniedrigung herangezogen, ausgehend von der Erfahrung, daſs Stoffe, die nach der Methode der Oberflächenspannung polymolekular sind, auch in Lösungsmitteln dieselbe Eigenschaft zeigen. Auch hier findet sich dieser Satz bestätigt. Es zeigt sich, daſs die Molekulargewichte mit der Konzentration weniger schnell wachsen als die der Alkohole und SS. Die Molekulargröſse vom Acetoxim, nach der DD.-Methode von DUMAS ermittelt, erweist sich um 10% höher als die theoretische. Die Oxime sind gute Lösungsmittel für Salze, deren Lsgg. Elektrizitätsleiter bilden. (Journal de Chimie Physique **1**. 358—78. November. 1903. Lausanne. Lab. für phys. Chem. der Univ.)

MEUSSER.

L. Bouveault, *Neue Methode zur Darstellung der Aldehyde.* Nach BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 38; C. **1901**. I. 298) verbinden sich die Nitrile mit den Organomagnesiumverbb. zu Additionsprodd., welche durch verd. SS. unter B. von Ketonen zers. werden. Würde diese Rk. auch auf das einfachste Nitril, die HCN, ausdehnbar sein, so könnte man auf diese Weise sämtliche Aldehyde darstellen. Wie sich indessen herausstellte, reagiert die HCN wie eine Halogenwasserstoffsäure: $HCN + RMgX = RH + MgXCN$. — Die Mitteilungen von BÉIS (C. r. d. l'Acad des sciences **137**. 573; C. **1903**. II. 1110) über die Einw. der Säureamide auf die Organomagnesiumverbb. veranlaſsten den Vf., die Ergebnisse seiner in der gleichen Richtung unternommenen Verss. zu veröffentlichen. Wie BÉIS konstatiert hat, reagiert Formamid abweichend von den höher molekularen Amiden u. liefert kein Aldehyd. Dieses Verhalten des Formamids ist, ebenso wie das der HCN, auf die Acidität der Amidgruppe, bezw. des H-Atoms der HCN zurückzuführen. Verwendet man an Stelle des freien Formamids disubstituierte Formamide, so erhält man glatt die gewünschten Aldehyde:

$$H{\cdot}CONRR' + R''MgX = HCR''(OMgX){\cdot}NRR',$$
$$HCR''(OMgX){\cdot}NRR' + H_2O = R''{\cdot}CHO + NHRR' + Mg(OH)X.$$

So entstand aus Piperidylformamid und Isobutylmagnesiumchlorid *Isovaleraldehyd*, aus Dimethylformamid und Isoamylmagnesiumchlorid *Isobutylacetaldehyd*, $(CH_3)_2CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CHO$, aus Äthylformanilid und Phenylmagnesiumbromid *Benzaldehyd*. Auf die gleiche Weise gelangte Vf. vom Chlorcyklohexan zum *Hexahydrobenzaldehyd* und vom Benzylchlorid zum *α-Toluylaldehyd*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 987—89. [7/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin* Vf. konstatierte, daſs die Phosphorsäure mit dem Glycerin unter n. u. vermindertem Druck 3 Ester bilden kann, und zwar: 1. einen Monoester, die gewöhnliche Glycerophosphorsäure, einsäurig gegenüber Helianthin, zweisäurig gegenüber Phenolphtaleïn.

— 2. Einen Diester, einsäurig gegenüber Helianthin und Phenolphtaleïn und — 3. einen Triester, der diesen Indikatoren gegenüber neutral reagiert. Die Esterifizierungsgrenze tritt um so mehr zurück, je höher die Temperatur, und vor allem je niedriger der Druck ist. Diese Grenze kann bei dem geringen Druck einer Hg-Luftpumpe sehr nahe an 100% heranrücken. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von H_3PO_4 und Glycerin entsteht bereits bei 105° unter n. Druck eine geringe Menge des Diesters. Der Triester entsteht unter n. Druck nur in sehr geringer, im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe auch nur in einer nicht über 4—5% steigenden Menge, während im Vakuum der Hg-Pumpe nahezu die gesamte H_3PO_4 in den Triester übergeführt werden kann. — Die Resultate der Esterifizierung der H_3PO_4 durch das Glycerin sind nur vergleichbar, wenn die gleichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und M. eingehalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1070—73. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

G. Guérin, *Über das Undecylmethylketon.* Vf. stellte das Undecylmethylketon (KRAFFT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1665) nach dem Verf. von BOUVEAULT und BONGERT durch Einw. von 100 g Laurinsäurechlorid auf Natriumacetessigester (14,25 g Na, 80 g Acetessigester, 250 g Ä.) dar. Es entstand hierbei ein Gemisch aus gleichen Teilen des O- u. C-Esters:

$$C_{12}H_{23}COCl + CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOC_2H_5 = NaCl + CH_3\cdot CO\cdot CH(COC_{11}H_{23})\cdot COOC_2H_5$$

$$C_{12}H_{23}COCl + CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOC_2H_5 = NaCl + CH_3\cdot C(OCOC_{11}H_{23}):CH\cdot COOC_2H_5,$$

welches bei der Verseifung mit 30%ig. wss. Kalilauge im Sinne der Gleichungen:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_{11}H_{23})\cdot COOC_2H_5 + 3KOH = CH_3\cdot COOK + K_2CO_3 + C_2H_5OH + CH_3\cdot CO\cdot C_{11}H_{23},$$

$$CH_3\cdot C(OCO\cdot C_{11}H_{23}):CH\cdot COOC_2H_5 + 3KOH = C_{11}H_{23}COOK + C_2H_5OH + 2CH_3\cdot COOK$$

als einziges neutrales Prod. das gesuchte Keton, F. 28°, Kp_{14-15}. 140—142°, liefert *Oxim*, $C_{18}H_{37}ON$, F. 56—57°, zl. in Ä., unl. in PAe., ll. in A., Chlf. u. Bzl. *Semicarbazon*, $C_{19}H_{39}ON_3$, F. 123°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1128—31. 5/12. 1903. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Albert Colson, *Über die Erdalkaliacetate.* (Fortsetzung vom C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 660; C. **1903**. II. 1240.) Magnesia bildet mit essigsäureanhydridhaltiger Essigsäure das Acetat $Mg(C_2H_3O_2)_2\cdot 1{,}5\,C_2H_4O_2$. Kalk in Stücken bläht sich in dem erwähnten Säuregemisch langsam auf zu einem amorphen Acetat von der Zus. $Ca(C_2H_3O_2)_2\cdot C_2H_4O_2$. Das gleiche Acetat entsteht in Form harter, durchscheinender Kristallkörner beim Erkalten einer h. bereiteten Lsg. von Kalk in einer grofsen Menge der essigsäureanhydridhaltigen Essigsäure. — Verss. über die Löslichkeit des kristallisierten Kalks in Essigsäure und Essigsäureanhydrid ergaben folgendes: In überschüssiger Essigsäure bläht sich der kristallisierte Kalk ohne starke Wärmeentw. auf zu dem oben erwähnten, amorphen Acetat $Ca(C_2H_3O_2)_2\cdot C_2H_4O_2$, das im Laufe von Wochen in Berührung mit der S. kristallinisch zu werden scheint. Essigsäureanhydrid wirkt auf den kristallisierten Kalk bei völligem Ausschluſs von Feuchtigkeit selbst während eines 10 Minuten langen Erhitzens im Rohr auf 137° nicht ein; ein Zusatz von Essigsäure leitet die Rk. ein. — 100 g Essigsäure lösen bei 100° 6—7 g Calciumacetat, bei 20° zweimal weniger; die gleiche Menge S. löst bei 15° 10 g Magnesiumacetat. Durch Sättigen dieser Lsgg. mit Chlor konnte in keinem Fall ein Acetochlorid gewonnen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1061—63. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

W. Sernow, *Über die α-Jodpropionsäure.* Die S. ist schon früher von WICHELHAUS (LIEBIGs Ann. **144**. 352) aus Milchsäure und Jodphosphor als nichtkristallisierender Sirup dargestellt worden. Da die Verb. offenbar Nebenprodd. enthielt, so versuchte der Vf. ihre Reindarst. mittels Phosphorpentachlorid und Chlorjod (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 804; C. **1901**. I. 665). Die Rk. geht nicht so glatt von statten, wie bei den Homologen mit größerem Molekulargewicht. — Man erhitzt 1 Mol. Propionsäure, $1^1/_4$ Mol. PCl_5, 2 Mol. Chlf. auf 65° und fügt tropfenweise Chlorjod bis zum Auftreten der Jodfärbung hinzu, zers. das Reaktionsprod. mit Eiswasser u. schüttelt mit W. unter Zusatz von Na_2CO_3. Nach dem Trocknen und Entfernen des Chlf. resultiert ein Sirup, der zu Nadeln vom F. 44,5—45,5° erstarrt. Die *α-Jodpropionsäure* ist ll. in organischen Solvenzien, nur in Lg. schwerer, in W. wl. Eine gleiche S. entsteht beim Behandeln von α-Brompropionsäureester mit KJ in alkoh. Lsg. und darauffolgender Verseifung der Ester mit Barytwasser in der Kälte.

$LiC_3H_4O_2J + H_2O$; aus der S. und Li_2CO_3; Nadeln. — $Mg(C_3H_4O_2J)_2 + 4^1/_2H_2O$, aus der S. und $MgCO_3$ dargestellt; Nadeln. — $Cu(C_3H_4O_2J)_2$, aus einem löslichen Salz der S. und einem Kupfersalz; flockiger Nd., aus A. smaragdfarbene Nadeln. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 962—64. 23/12. [Sept.] 1903. Moskau. Univ.-Lab.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4392—95. 29/12. 1903.) LUTZ.

G. Guérin, *Derivate der Laurinsäure.* Als Ausgangsmaterial zur Darst. der Laurinsäure diente die im Handel befindliche Kokosbutter. Durch Verseifung derselben, Esterifizieren der gewonnenen freien Fettsäuren mit H_2SO_4 u. Methylalkohol u. Fraktionieren der Ester erhielt Vf. neben Capron-, Capryl-, Myristin-, Palmitin- u. Stearinsäuremethylester 65% Laurinsäuremethylester. — *Caprylsäuremethylester*, Kp_{25}. 95°. *Caprylsäure*, F. 16—17°. *Dioktyltetrachlorhydrochinon*, $C_6Cl_4(OCOC_{11}H_{23})_2$, aus Caprylsäurechlorid und Tetrachlorhydrochinon bei 150°, F. 74°. — *Laurinsäuremethylester*, F. 5°, Kp_{18}. 148°. *Laurinsäure*, F. 44°. *Laurinsäure-o-toluidid.*, $C_{19}H_{31}ON$ = $C_{11}H_{23}CONHC_6H_4CH_3$, F. 81—82°. *Laurinsäure-p-toluidid*, F. 82—83°. *Laurinsäurephenylhydrasid*, $C_{18}H_{30}ON_2$ = $C_6N_5NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$, am Licht gelblich werdende Blättchen aus Essigäther, F. 105°. *Laurinsäurechlorid*, $C_{11}H_{23}COCl$, Kp_{10}. 135—140°. *Dilauryltetrachlorhydrochinon*, $C_{30}H_{46}O_4Cl_4$, F. 83—84°. *α-Bromlaurinsäure*, $C_9H_{19} \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$ (AUWERS u. BERNHARDI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2224; C. **91**. II. 419), aus Laurinsäurechlorid und Brom und Zers. des Reaktionsprod. mit W., F. 32°, Ausbeute nahezu theoretisch. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1117—24. 5/12. 1903. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

J. Egoroff, *Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$. IV. Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Allylessigsäure, ihren Äthylester und auf Propylidenessigsäure und ihren Äthylester.* — Einw. von N_2O_4 auf Allylessigester (vgl. C. **1903**. II. 342. 554. 555). Der Ester wird in 4—5 Volumenteilen PAe. gel. und unter Eiskühlung mit der theoretischen Menge Stickstoffperoxyd behandelt. Es scheidet sich ein gelblich werdendes Öl aus, das sich beim Erhitzen unter B. von braunen Dämpfen zers. und in Alkali mit roter Farbe löst. Die Analyse und die Molekulargewichtsbest. in Eg. weist auf ein Gemisch einer Dinitro- u. einer Nitrooxyverb. — In ähnlicher Weise wird die Allylessigsäure mit Stickstoffperoxyd bearbeitet. Hierbei scheidet sich zunächst Kristalle von Bernsteinsäure als Nebenprod. aus. Hauptsächlich entsteht ein Gemenge des Dinitroprd. (NO_2—ONO und NO_2—NO_2) und des Nitrooxyprod. (NO_2—OH). Wird das aus dem Ester und der freien Allylessigsäure erhaltene sirupöse Gemisch mit Sn + HCl reduziert, so gelingt es, aus den Reaktionsprodd. im ersten Falle die *Platinchloridverbindung des γ-δ-Diamidovaleriansäureesters*,

$[CH_2(NH_2HCl)\cdot CH(NH_2\cdot HCl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5]PtCl_4$, im zweiten Falle die *Platinchloridverbindung der γ-δ-Diamidovaleriansäure*, $[CH_2(NH_2HCl)\cdot CH(NH_2HCl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH]PtCl_4$, zu erhalten. Die freie S. konnte nur aus der Doppelverb. mit Phosphorwolframsäure in geringer Menge als kristallinische Substanz dargestellt werden. Eine Amidooxyvaleriansäure wurde nicht isoliert.

Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Propylidenessigsäureäthylester und Propylidenessigsäure. Man behandelt den Propylidenessigsäureester mit Stickstoffperoxyd in oben beschriebener Weise und erhält ein Gemisch des Dinitro- u. Nitrooxyprod. Ein entsprechendes Gemisch gewinnt man bei der Einw. von Stickstoffperoxyd auf die Propylidenessigsäure. Dieses zers. sich beim Stehen unter Ausscheidung von Oxalsäure u. Propionsäure. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entsteht eine *Amidooxysäure*, $C_5H_9O_3(OH)(NH_2) + H_2O$, vom F. 125°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 365—73. 23/12. 1903. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

J. Egoroff, *Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$. V. Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Öl- und Elaidinsäure.* Vf. weist auf die Arbeiten von F. BOUDET (LIEBIGS Ann. **4**. 1) hin, der zuerst die Einw. der salpetrigen S. auf Olivenöl untersuchte u. hierbei Elaidin und aus letzterem durch Verseifung Elaidinsäure erhielt. VARRENTRAPP (LIEBIGS Ann. **35**. 196) und HERMANN MEYER (LIEBIGS Ann. **35**. 174) zeigten, daſs die salpetrige S. nicht nur die Ölsäure in Elaidinsäure verwandelt, sondern auch Additionsprodd. bildet. Endlich fand LIDOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 117; C. **95**. I. 857), daſs N_2O_4 in der Kälte isomerisierend wirkt, bei 80—85° jedoch Additionsprodukte gibt.

Vf. hat zunächst die Verwandlung der Ölsäure in die Elaidinsäure näher studiert. Diese findet nur statt, wenn das Stickstoffperoxyd eine gewisse Grenze überschreitet (2,8%). Eine Anlagerung des N_2O_4 findet aber noch bei Ggw. von sehr kleinen Mengen desselben statt. Weitere Verss. weisen darauf hin, daſs die Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure nur bei Anwesenheit gewisser Mengen des Additionsprod. statthat. Wirkt man mit gröſseren Quantitäten N_2O_4 auf Ölsäure in PAe. als Lösungsmittel und unter Eiskühlung ein, so erhält man ein kristallinisches und ein sirupöses Produkt. Das erstere ist der *Salpetrigsäureester einer Nitrooxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3(NO_2)(ONO)$; groſse, dünne Blättchen (aus A.) vom F. 85—87°; ll. in Ä., h. A., Essigester; wl. in k. A.; unl. in k. PAe. Das Molekulargewicht, nach der Gefrierpunktsmethode in Eg. bestimmt, ist einfach. Verliert beim Aufbewahren Stickstoff (in Verb. mit O). Die Art der Bindung der NO_2-Gruppen wurde durch alkoh. Kali ermittelt. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Acetylderivat der Nitrooxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3(NO_2)(C_2H_3O_2)$, als schwachgelbes Öl, das sich unter B. der *Nitrooxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3(OH)(NO_2)$, gleich dem Salpetrigsäureester, verseifen läſst:

$$C_{18}H_{34}O_3(O_2C_2H_3)(NO_2) + 3KOH = C_{18}H_{32}O_3K_2(OH)(NO_2) + C_2H_3O_2K + 2H_2O.$$

Das bei der Einw. von N_2O_4 auf Ölsäure neben dem kristallinischen gewonnene sirupöse Prod. ist eine *Nitrooxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3(OH)(NO_2)$; da sie noch etwas von dem Salpetrigsäureester dieser S. enthält, so wurde sie behufs Reinigung mit W. in der Einschmelzröhre erhitzt und derart von dem letzteren befreit.

Reduziert man das Prod. der Einw. von Stickstoffperoxyd auf Ölsäure mit Zn und HCl, so resultiert eine *Amidooxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3(OH)(NH_2\cdot HCl)$, welche über das Ba-Salz gereinigt wurde. Nädelchen vom F. 143—144°. Ausbeute gering (aus 40 g Ausgangsmaterial 0,5). Daneben erhält man hauptsächlich Stearinsäure, Oxystearinsäure und Dioxystearinsäure.

Entgegen den Verss. von LIDOW (l. c.) reagiert N_2O_4 mit Ölsäure auch in der

Kälte. Durch Parallelverss. konnte konstatiert werden, daſs zunächst die Ölsäure in Elaidinsäure übergeht, u. diese letztere sodann mit Stickstoffperoxyd weiter reagiert. Mit letzterem wurde auch auf Olivenöl eingewirkt, wobei ein Gemenge des Glycerids der freien Nitrooxystearinsäure u. des Glycerids ihres Salpetrigsäureesters entsteht. Das Gemisch gibt mit Essigsäureanhydrid das fast *reine Glycerid des Essigesters der Nitrooxystearinsäure*, $[C_{18}H_{33}O_2(NO_2)(C_2H_3O_2)]_3C_3H_5$.

Der Vf. zieht aus seinen Arbeiten folgende Schlüsse: 1. Bei der Einw. von Stickstoffperoxyd auf SS. der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ erhält man als primäre Produkte Verbb. der Formel $C_nH_{2n-2}(ONO)(NO_2)$; nur wenn die doppelte Bindung vom Carboxyl weit entfernt ist, und dazu die Gruppe $CH_2{=}C<$ in der Molekel existiert, ist zum Teil die B. der Verb. $C_nH_{2n-2}O_2(NO_2)_2$ möglich. 2. Die Einw. von Stickstoffperoxyd auf die Ester und Glyceride der SS. $C_nH_{2n-2}O_2$ ist derjenigen auf die freien SS. analog. 3. Beim Stehen an der Luft gehen die Verbb. $C_nH_{2n-2}O_2(ONO)\cdot(NO_2)$ in Nitrooxysäuren, $C_nH_{2n-2}O(OH)(NO_2)$, über. 4. Die Art der Vereinigung der Gruppen ONO und NO_2 mit den SS. $C_nH_{2n-2}O_2$ ist derjenigen des HJ analog; dabei wird der Platz, den das Jod einnehmen würde, durch NO_2 besetzt. 5. Die Selbstzersetzung der Prodd. der Einw. von Stickstoffperoxyd auf ungesättigte SS. der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ kann zur Ermittlung der Lage der doppelten in diesen SS. dienen. 6. Die Verwandlung von Ölsäure in Elaidinsäure erfordert eine gewisse Mindestmenge von Stickstoffperoxyd und geht immer gleichzeitig mit der B. von Additionsprodd. vor sich. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 973—97. 13/12. 1903. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

G. Guérin, *Über die α-Hydroxylaurinsäure*, $C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot COOH$. *α-Hydroxylaurinsäure*, $C_{12}H_{24}O_3$, durch 2—3-stünd. Kochen von 200 g α-Bromlaurinsäure mit 125 g KOH und 2 l W.; Kristalle aus Chlf., F. 73—74°. $Na\cdot C_{12}H_{23}O_3$, durch Sättigen der wss. Lsg. der S. mit der theoretischen Menge Na_2CO_3 auf dem Wasserbade u. schnelles Eindampfen der Lsg. im Vakuum über H_2SO_4; sehr unbeständige Kristallm. $K\cdot C_{12}H_{23}O_3$, sehr viel leichter l. in A., als das Na-Salz. $Cu(C_{12}H_{23}O_3)_2$, durch doppelte Umsetzung des K-Salzes mit Kupferacetat. blauer Nd. $Pb(C_{12}H_{23}O_3)_2$, weiſser Nd. — *Hydroxylaurinsäureäthylester*, $C_{14}H_{28}O_3 = C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot COOC_2H_5$, F. 43°. *Acetoxylaurinsäure*, $C_{14}H_{26}O_4 = C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CH(OCOCH_3)\cdot COOH$, aus gleichen Molekülen S. und Acetylchlorid, F. 47°. *Acetoxylaurinsäureäthylester*, $C_{16}H_{30}O_4 = C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CH(OCOCH_3)\cdot COOC_2H_5$, Kp_{12}. 172—173°. — *Oxylaurinsäureanilid*, $C_{18}H_{29}O_2N = C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CONHC_6H_5$, F. 83°. *Oxylaurinsäure-p-toluidid*, $C_{19}H_{31}O_2N$, F. 100°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1124—28. 5/12. 1903. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Richard Ehrenfeld, *Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit von Salzlösungen durch Alkalilauge*. (Z. f. Elektrochemie **9**. 335; C. **1903**. I. 1300.) Da durch Zutropfen von $^1/_{10}$- bis $^1/_{1000}$-n. Lauge das Leitvermögen von Salzen der meisten organischen SS. erniedrigt wird, nicht nur von solchen mit sauren Methylen- und Hydroxylgruppen, ist die Erscheinung in erster Linie durch *hydrolytische Spaltung* der Salze und das Zurückdrängen derselben durch Vermehrung der OH-Ionen zu erklären. Die Verss. haben einen rein qualitativen Charakter. Untersucht werden Lsgg. von tartronsaurem K (neutral), weinsaurem K (neutral), äpfelsaurem K (gegen Lakmus alkal.), tricarballylsaurem K (alkal.), citronensaurem K (alkal.), fumarsaurem Na (neutral), maleïnsaurem Na (alkal.), akonitsaurem K (schwach alkal.), Na-Formiat (alkal.), benzolsulfonsaurem Na (neutral), Na-Pikrat, lävulinsaurem Na (schwach alkal.)

Die gleiche Erscheinung zeigen Lsgg. von NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, aber auch von Borax, K-Acetat, K_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_3, KNO_2 u. K_2CrO_4, bei denen

die Base stärker ist als die S. Auch bei Lsgg. von NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4 und Na-Oxalat ist ein geringes Zurückgehen des Leitvermögens (bis 0,5%) bei tropfenweisen Zusatz von 0,01-n. KOH zu bemerken. Nur bei KCl, das am wenigsten hydrolysiert ist, ist keine Verringerung des Leitvermögens zu spüren. Auf Lsgg. von Na_2SO_4 und K_2SO_4 wirkt $^1/_{100}$-n. Essigsäure ebenso ein wie $^1/_{100}$-n. NaOH. Neben dem starken Einfluſs der Hydrolyse ist die Substitution des H durch K oder Na in den durch benachbarte Carboxylgruppen acidifizierten Gruppen zur Zeit nach keiner Methode nachzuweisen. (Z. f. Elektrochemie **10**. 3—9. 1/1. 1904. [10/12. 1903.] Brünn. Techn. Hochsch. HABERMANN.) ROTH-Berlin.

Louis Dubreuil, *Einwirkung der Brom- und Dibrombernsteinsäure auf die Pyridin- und Chinolinbasen.* (Vgl. SIMON und DUBREUIL, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 418; C. **1901**. I. 744.) Vf. hat die Einw. von Mono- und Dibrombernsteinsäure auf Pyridin, Chinolin u. Chinaldin in alkoh. und wss. Lsg. studiert. — Monobrombernsteinsäure liefert bei der Einw. der drei Basen in alkoh. Lsg. das Monopyridin-, Monochinolin- und Dichinaldinsalz der *Fumarsäure*, weiſse Nadeln, F. 193°, 153°, 104°. In wss. Lsg. bildet dagegen nur das Pyridin das erwähnte Fumarat, während Chinolin die Brombernsteinsäure in *Äpfelsäure*, bezw. in das Monochinolinsalz derselben, F. 151°, verwandelt. Chinaldin endlich sättigt einfach die Brombernsteinsäure unter B. des Dichinaldinsalzes ab; F. 57°, sll. in W., sehr unbeständig, geht beim Auflösen in h. A. in ein Gemisch des Fumarats und Bromhydrats über. — Dibrombernsteinsäure bildet in alkoh. Lsg. einfach das Monopyridin-, Dichinolin- und Monochinaldinsalz, F. 137°, 108° und 133°. In wss. Lsg. tritt Abspaltung von HBr ein:

$$COOH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot COOH \longrightarrow COOH\cdot CBr:CH\cdot COOH \longrightarrow COOH\cdot C\vdots C\cdot COOH.$$

Es bildet sich das Monopyridin- u. Monochinolinsalz der *Acelylendicarbonsäure*, die sich beide bei 210° zers. Beim Pyridin lieſs sich auch das Zwischenprod., das Monopyridinsalz der *Bromfumarsäure*, welches sich bei 200° zers., isolieren. Beim Chinaldin ist die Rk. eine unvollständige; es entsteht das Monochinaldinsalz der *Bromäpfelsäure*, F. 130°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1063—65. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

August Klages u. **S. Margolinsky**, *Synthese von Betainen aus dialkylierten Aminonitrilen.* Basen vom Typus $R_2N\cdot CH_2\cdot CN$ vereinigen sich mit Jodalkylen zu Salzen $R_2N(J)\cdot CH_2\cdot CN$, aus welchen feuchtes Ag_2O *Betainnitrile*, $R_2N(OH)\cdot CH_2\cdot CN$ (KLAGES, J. pr. Chem. [2] **65**. 188; C. **1902**. I. 982) erzeugt; letztere lassen sich durch Verseifen mit Barytwasser in Betaine umwandeln. — Die Betainnitrile sind stark alkalisch reagierende Sirupe, die Ag in Lsg. halten u. sich schwer reinigen lassen; ihre Charakterisierung gelingt am besten als Pikrat, $HAuCl_4$- oder $HgCl_2$-Doppelsalz. — Die Betaine scheiden sich aus verdunstendem A. meist in radialstrahligen Rosetten aus, die sehr hygroskopisch sind und oft erst nach wochenlangem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 zu einem trockenen Kristallpulver zerfallen. — Zur *Darst. von Diäthylaminoacetonitril*, $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CN$, mischt man 15 g 40%ig. Formaldehydlsg. mit 55 g Bisulfitlauge und gibt 20 g KCN, gel. in 40 g W., sowie 12 g Diäthylamin hinzu, worauf sich das Nitril sofort als Ölschicht abscheidet. — Das *Jodmethylat* kristallisiert aus A. in breiten Blättern; F. 190—191° (nicht, wie früher angegeben, 205°). — *Methyldiäthylbetainnitril.* Pikrat, $C_7H_{16}ON_2\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus W.; F. 166—168°. — Das *Methyldiäthylbetain* (I.) zeigte die von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 608; C. **1902**. I. 570) angegebenen Eigenschaften. — Chlorid, $C_7H_{16}O_2NCl$. Blättchen aus wenig W.; F. 194°. — Pikrat, $C_7H_{15}O_2N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Derbe Nadeln; F. 153—154°. — Der früher zu 179° angegebene F. des *Diäthylaminoacetonitriljodäthylats* erhöht sich bei wiederholtem Um-

lösen des Prod. aus A. auf 184°. — *Triäthylbetainnitril*, $(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH_2\cdot CN$.

I. $(CH_3)(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$ II. $(C_2H_5)_3N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O$ III. $CH_3\cdot N(C_5H_{10})\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$

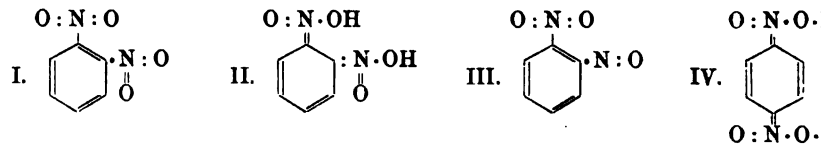
Pikrat, $C_{14}H_{21}O_3N_5$. Nadeln aus h. W.; F. 193°. — Au-Salz, $C_8H_{17}N_2Cl_4Au$. Fällt aus der salzsauren Lsg. des Nitrils mit $HAuCl_4$ als gelber Nd. aus, F. 118—119°. — Hg-Salz, $C_8H_{17}N_2Cl_4Hg_2$. Breite Blätter aus A.; F. 130—131°. — *Triäthylbetain*, Au-Salz, $C_8H_{18}O_2NCl_4Au$. Nadeln aus W.; F. 162°. — Das *α-Diäthylaminopropionitriljodmethylat*, $CH_3\cdot CH\cdot[N(C_2H_5)_2(CH_3)(J)]\cdot CN$, entsteht bei 24stünd. Einw. der Komponenten in der Kälte als Kristallbrei; F. 195—196° unter Zers. — *Methyldiäthylpropiobetain*, $C_9H_{17}O_2N$. Strahlige Kristallm., bezw. bei 117—119° schm. Pulver. — Au-Salz, $C_9H_{18}O_2NCl_4Au$. F. 200—202°. — *α-Diäthylaminopropionitriljodäthylat*, $C_9H_{19}N_2J$. Blättchen; F. 178—179° unter Zers.; ll. in W., h. A.; unl. in Ä. — *α-Triäthylpropiobetain* (II.) schmilzt, vorher erweichend, bei 90—92°. — Au-Salz, $C_9H_{20}O_2NCl_4Au$. Nädelchen aus W.; F. 253°. — Das *Diäthylaminophenylessigsäurenitril*, $(C_2H_5)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$, durch Erhitzen von Diäthylamin mit Mandelsäurenitril erhältlich, ist ein gelbliches Öl; Kp_{16}. 142°; D^{19}_4. 0,9736; läfst sich weder in die Diäthylaminophenylessigsäure noch in deren Ester überführen; bei diesen Verss. trat entweder Zerfall in Mandelsäure, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot COOH$, und Diäthylamin, oder aber B. von *Diäthylaminophenylessigsäureamid*, $(C_2H_5)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$, ein. Kristalle; F. 143—144°; ll. in A.; in verd. SS. unter Salzbildung l.; war ebensowenig verseifbar wie die analogen Amide von F. SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3325; C. **1902**. II. 1190). — *Diäthylaminophenylessigsäurenitriljodmethylat*, $(C_2H_5)_2(CH_3)N(J)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$; durch längeres Stehen eines äquimol. Gemisches der Komponenten in der Kältemischung dargestellt; Nadeln; F. 128—129°. — *Methyldiäthyl-α-phenylbetain*, $C_{13}H_{19}O_2N$. Sehr hygroskopisches Pulver; F. 85—87°. — *Piperidinoacetonitril*, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CN$, durch Erhitzen von Glykolsäurenitril mit Piperidin gewonnen; fast geruchloses Öl, das leicht zu derben Kristallen vom F. 19° erstarrt; Kp_{15}. 99—100°; D^{14}_4. 0,9678. — *Jodmethylat*, $C_8H_{15}N_2J$. Blättchen; F. 192—193°. — *Methylpiperidobetain* (III.). Hygroskopisches Pulver; F. 116—118°. — Au-Salz, $C_8H_{15}O_2NCl_4Au$. Nädelchen aus W.; F. 178—179°. — KLAGES beabsichtigt, durch elektrolytische Reduktion der quaternären Nitrile die Synthese von Cholinen und Neurinen zu versuchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4188—94. 12/12. [2/12.] 1903. Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

C. H. Mathewson u. **H. L. Wells**, *Über Jodcyanide von Kalium und Cäsium*. LANGLOIS (Ann. Chim. Phys. [3] **60**. 220) hat durch Auflösen von J_2 in konz. KCN-Lsgg. *Kaliumjodcyanid* erhalten, dem die Formel $KJ\cdot 4CNJ\cdot 4H_2O$ zuerteilt wird. Vff. haben die Verss. von LANGLOIS wiederholt u. die Formel bis auf den Wassergehalt, der der Formel $KJ\cdot 4CNJ\cdot H_2O$ entspricht, bestätigt gefunden. Die Substanz ist sehr unbeständig, gibt an der Luft JCN ab, so dafs sie nur durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet werden kann. Es ist deshalb leicht möglich, dafs die Verb. kristallwasserfrei ist. Da die Cäsiumperhaloide bedeutend beständiger sind als die Kaliumperhaloide, haben Vff. versucht, die entsprechende Cäsiumverb. darzustellen. Durch Auflösen von J_2 in CsCN-Lsgg. oder durch Auflösen von JCN u. CsJ in warmem W. konnte nur ein *Cäsiumjodidcyanid* von der Zus. $CsJ\cdot 2CNJ$ erhalten werden. Zimtfarbige, orthorhombische Platten, wl. in W. Ist beständiger als die K-Verb., gibt aber auch noch JCN ab. (Amer. Chem. J. **30**. 430—32. Nov. [Juni] 1903. New-Haven. Conn.) ALEXANDER.

C. H. Mathewson und **H. L. Wells**, *Über eine Verbindung von Quecksilbercyanid und Cäsiumjodid*. WELLS (Am. J. Science, SILLIMAN **44**. 221; C. **92**. II.

609) hat gezeigt, daſs HgJ_2 und CsJ eine Reihe von 5 Doppelsalzen bilden. Die Unters. von $Hg(CN)_2$ und CsJ hat ergeben, daſs diese beiden Salze nur das eine Doppelsalz $CsJ \cdot Hg(CN)_2$ bilden. Es entsteht beim Abkühlen von Lagg., die CsJ und $Hg(CN)_2$ in Mengenverhältnissen enthalten, die zwischen 1 : 15 bis 10 : 1 schwanken können. Weiſse, perlmutterglänzende Platten, die sich ohne Zers. aus W. umkristallisieren lassen. SS. zers. das Salz unter Entw. von HCN und B. von HgJ_2. (Amer. Chem. J. **30**. 432—33. Nov. [Juli] 1903. New-Haven. Conn.) ALEXANDER.

Jacob Meisenheimer, *Zur Reduktion der Dinitrobenzole.* Das *o-Dinitrobenzol* enthält die Gruppierung $O : \overset{II}{N} \cdot C : C \cdot \overset{II}{N} : O$, also ein „konjugiertes System" von Doppelbindungen. Da an den Enden eines solchen Systems nach THIELE freie Partialvalenzen vorhanden sind, war vorauszusehen, daſs die Dinitroverb. geeignete Addenden, z. B. Alkalimetalle oder H, anlagern würde. — Fein verteiltes K oder Na überzieht sich bei Ggw. von o-Dinitrobenzol in einem hydroxylfreien Solvens mit einer tief dunkelroten Schicht; die Rk. geht jedoch nur äuſserst langsam weiter. — Viel schneller wird Wasserstoff aufgenommen: Fügt man zu einer methylalkoh., $NaOCH_3$ enthaltenden Lsg. von o-Dinitrobenzol (I.) Zinnoxydul oder Hydroxylamin, sowie überschüssiges Alkali, so färbt sich die Fl. tief blauviolett unter B. eines ll. Alkalisalzes der Verb. II., und beim Ansäuern fällt, infolge von Wasserabspaltung in 1,5-Stellung (KNORR, LIEBIGs Ann. **328**. 78; C. **1903**. II. 249), *o-Nitronitrosobenzol* (III.) (vgl. BAMBERGER, S. 16) aus. Gelblichgrüne Nädelchen aus Methylalkohol, die sich bei 120° grün färben u. bei 126° schm.; wl. in Ä., k. AA., leichter



in Bzl. mit intensiv grüner Farbe; Alkali färbt die alkoh. Lsg. blauviolett. — Gibt man eine alkal. Lsg. von Hydroxylamin in Methylalkohol zu einer Auflösung von *p-Dinitrobenzol* in methylalkoh. Kali, so färbt sich die Fl. unter N-Entw. braun u. scheidet das K-Salz IV. ab. Gelbe, beim Erhitzen verpuffende, sonst aber recht beständige Blättchen; Lsg. in KOH gelbbraun, in W. rot. Letztere Lsg. zers. sich rasch unter B. von Nädelchen (p,p'-Dinitroazoxybenzol?); durch Ansäuern erhält man, neben anderen Prodd., *p-Nitronitrosobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO$. Gelblichgrüne Nädelchen; schm. bei 118—119° zu einer grünen Fl.; wl. in Ä., k. AA., leichter in sd. Bzl. mit grüner Farbe; auf Zusatz von Kali färbt sich die alkoh. Lsg. rot und scheidet Nädelchen ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4174—77. 12/12. [23/11.*] 1903. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) STELZNER.

G. Errera und **R. Maltese**, *Derivate des m-Xylols.* Vff. suchten festzustellen, ob die aus 4,6-Dinitro-, bezw. 4-Amino-6-nitro-1,3-m-xylol erhältliche *4,6-Dioxy-1,3-isophtalsäure* identisch ist mit der *Resorcindicarbonsäure* von SENHOFER u. BRUNNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**; R. 930) und von ERRERA (Gaz. chim. ital. **31**. I. 166; C. **1901**. I. 1093), oder aber mit der von TIEMANN u. LEWY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 2212). Diese Frage lieſs sich bisher nicht entscheiden, Vff. teilen aber die bei dieser Unters. erhaltenen Resultate mit. Abweichend von LUHMANN (LIEBIGs Ann. **144**. 274), FITTIG (LIEBIGs Ann. **148**. 4) und GREVINGK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2423), beobachteten Vff. bei der Nitrierung von m-Xylol durch HNO_3 allein stets die B. des isomeren *2,4-Dinitro-1,3-m-xylols*, F. 82°, neben dem *4,6-Dinitro-1,3-m-xylol*, F. 93°. Die beste Ausbeute an letzterer Verb., F. 93°, entsteht, wenn man 1 Tl. des Xylols in 4 Tle. HNO_3, D. 1,48, unter guter Kühlung mit W. und

unter fortwährendem starken Schütteln tropfen läfst. Aus viel A. zunächst nadelförmige Kristalle, F. 93°, dann Gemische derselben mit dem Isomeren, F. 82°, dessen Konstitution sich daraus ergibt, dafs bei der energischen Nitrierung des Gemisches bei Ggw. von H_2SO_4 einzig und allein in fast theoretischer Ausbeute das *2,4,6-Trinitro-1,3-m-xylol*, F. 176°, entstand. — *4,6-Dinitro-1,3-m-toluylsäure*, $C_6H_2(CH_3)^1(COOH)^3(NO_2)_2^{4,6}$. B. Beim 3—4-stündigen Erhitzen von Dinitro-m-xylol, F. 93°, mit 5 Tln. HNO_3, D. 1,15, im Einschmelzrohr bei 155—160°. (Ausbeute etwa $^1/_3$ des KW-stoffs.) Aus Bzn. hellgelbe Plättchen, F. 171—171,5°, ll. in A., wl. in W. u. Bzn., fast unl. in PAe., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. NH_4-Salz, Nädelchen, wl. in W. Ag-Salz, aus dem NH_4-Salz als gelatinöser Nd., wl. in k., zl. in w. W.; aus diesen wss. Lsgg. wird es je nach den Bedingungen als Gelatine, bezw. in Form von Nadeln beim Abkühlen abgeschieden. *Äthylester*, $C_6H_2(CH_3)^1(CO_2C_2H_5)^3(NO_2)_2^{4,6}$, aus der Lsg. der S. in absolutem A. durch Sättigen mit trockenem HCl. Aus Methylalkohol prismatische, braune, monokline (La Valle) Kristalle, F. 61—62°, unl. in W., sll. in Äthyl- und Methylalkohol. *4-Benzylamino-6-nitro-1,3-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NHCOC_6H_5)^4(NO_2)^6$. B. Aus dem nach Grevingk (l. c.) gewonnenen 4-Amino-6-nitro-1,3-m-xylol in fein gepulvertem Zustande mittels Benzoylchlorid. Aus A. weifse, glänzende, nadelförmige Kristalle, F. 200°, unl. in W. und in PAe., zl. in A. u. Bzn. *4-Benzoylamino-2-nitro-1,3-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^2(NHCOC_6H_5)^4$. B. Wie die isomere Verb. durch Benzoylierung des 4-Amino-2-nitro-1,3-m-xylols neben dem Isomeren. Aus A. Nädelchen, F. 236°, unl. in W., wl. in A. und Bzn. *Acetylderivate des 4-Amino-6-nitro-1,3-m-xylols.* B. Bei 3—4-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Base mit 2 Tln. Acetanhydrid im Ölbade. Aus Bzn. a) *Monoacetylprod.*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NHC_2H_3O)^4(NO_2)^6$. Hellgelbe, monokline (La Valle) Kristalle, F. 159°, wl. in W., mehr l. in Bzn., ll. in A., und b) *Diacetylprod.*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}[N(C_2H_3O)_2]^4(NO_2)^6$. Hellgelbe, trikline (La Valle) Kristalle, F. 115°, unl. in W., wl. in A., sll. in Bzn. *4-Acetylamino-6-nitro-1,3-isophtalsäure*, $C_6H_2(COOH)_2^{1,3}(NHC_2H_3O)^4(NO_2)^6$. B. Aus den eben beschriebenen beiden Acetylprodd. (2 g) in 200 ccm W. unter Erhitzen am Rückflufskühler mittels $KMnO_4$ neben anscheinend *Aminonitroisophtalsäure.* Aus Essigsäure fast weifse Nädelchen, aus alkoh. W. kurze, durchscheinende, gelbe Nadeln, F. 264° unter Zers., wl. in W., mäfsig l. in Essigsäure, ll. in A. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $CuSO_4$ einen flockigen grünen, mit Blei- u. Silbernitraten einen gelatinösen weifsen Nd. Bei längerem Kochen mit verd. H_2SO_4 wird diese Acetylaminosäure zur *4-Amino-6-nitro-1,3-isophtalsäure*, $C_6H_2(COOH)_2^{1,3}(NH_2)^4(NO_2)^6$, verseift. Aus Essigsäure unter Zusatz von etwas A. gelbes, aus sehr feinen Prismen bestehendes Pulver, wl. in W.; aus den wss. Lsgg. anscheinend in 2 Modifikationen sich abscheidend, F. gegen 280° unter Zers. NH_4- u. Ba-Salze, dunkelrote, in W. ll. Verbb., deren wss. Lsgg. mit $AgNO_3$ gelbe und mit Kupferacetat grüne Ndd. bilden. Ag-Salz, zl. in sd. W. Pb-Salz, $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(CO_2)_2Pb$. B. Auf Zusatz von Bleiacetat oder -nitrat zur Lsg. des NH_4-Salzes entsteht sofort ein voluminöser gelber Nd. (Hydratform [?]), der alsbald, besonders in der Wärme, in eine rote, pulverförmige, wasserfreie M., über 180° sich zers., übergeht. *Dimethylester*, $C_6H_2(COOCH_3)_2^{1,3}(NH_2)^4(NO_2)^6$. B. Direkt aus dem Acetylprod. der S. in CH_3OH-Lsg. mittels trockenem HCl. Glänzende, harte, gelbbraune Kristalle, F. 153°, ll. in A. Dieser Ester entsteht auch neben einem *Methylester* der *4,6-Aminonitro-1,3-m-toluylsäure*, $C_6H_2(CH_3)^1(COOCH_3)^3(NO_2)^4(NH_2)^6$, bezw. $C_6H_2(CH_3)^1(COOCH_3)^3(NH_2)^4(NO_2)^6$, rötliche Kristalle, F. 128°, ll. in A., bei der Esterifizierung des nach der Extraktion der 4-Acetylamino-6-nitro-1,3 isophtalsäure verbleibenden Rückstandes des Oxydationsprod. von Mono- oder Diacetylnitrotoluidin in methylalkoh. Lsg. mittels HCl. Das zur Esterifizierung dienende Gemisch enthielt wahrscheinlich *4-Amino-6-nitro-1,3-isophtalsäure*, sowie *4,6-Aminonitro-1,3-m-toluylsäure.* (Gaz. chim. ital. **33**. II. 277 bis 290. 12/12. [Juli] 1903. Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth-Breslau.

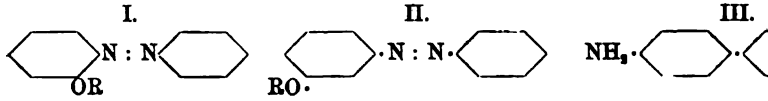
Maurice François, *Merkurammoniumjodide der primären und tertiären Amine.* Durch die Einw. von HgJ_2 auf die primären Amine oder deren Salze können erhalten werden: 1. Jodmerkurate der Formel $(RNH_2 \cdot HJ)_n(HgJ_2)_n$, z. B. Anilinjodmerkurat, $C_6H_5NH_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$. — 2. Chlorjodmerkurate der Formel $(RNH_2 \cdot HJ)_n(RNH_2 \cdot HCl)_n(HgJ_2)_n$, z. B. Anilinchlorjodmerkurat, $(C_6H_5NH_2 \cdot HJ)_3(C_6H_5NH_2 \cdot HCl)(HgJ_2)$. — 3. Kristallinische Verbb. von der Formel $(RNH_2)_n(HgJ_2)_n$, l. in A., Ä. und überschüssiger Base, spaltbar. — 4. Unter diesen Verbb. bilden sich diejenigen der Formel $(RNH_2)_2HgJ_2$ sehr leicht, z. B. Diphenylmerkurodiammoniumjodid, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2HgJ_2$. Durch Einw. von Natronlauge gehen sie in neue, unl., durch Ersatz der H-Atome der NH_2-Gruppe gegen Hg entstehende Verbb. über, z. B. Trimerkurodiphenyldiammoniumjodid, $(C_6H_5NHg)_3HgJ_2$ oder $Hg_3(C_6H_5)_2N_2J_2$. — 5. Die übrigen Verbb. der Formel $(RNH_2)_n(HgJ_2)_n$ verhalten sich Natronlauge gegenüber ähnlich; so gelangt man vom $(NH_2)_4(HgJ_2)_3$ oder $Hg_3H_{12}N_4J_6$ zur Verb. $Hg_9N_4J_6$, welcher beim Anilin die Verb. $Hg_7(C_6H_5)_4N_4J_6$ entspricht. In ihren Eigenschaften nähern sich die Verbb. der beiden letzteren Reihen dem Dimerkurammoniumjodid, Hg_2NJ.

Die tertiären Basen gehen, wie die primären, leicht in Verbb. von der Zus. $(R_3N)_n(HgJ_2)_n$, z. B. Merkuropyridyldiammoniumjodid, $(C_6H_5N)_2HgJ_2$, über, jedoch werden letztere von Natronlauge in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze in Amin und HgJ_2 gespalten, welch letzteres unter dem Einfluſs des Ätzalkalis in Oxyjodid übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1069—70. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

P. Brenans, *Über ein neues Trijodphenol.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 831; **134**. 357; **135**. 177; **136**. 236. 1077; C. **1901**. I. 1004; **1902**. I. 638; II. 580; **1903**. I. 573. 1339.) Ausgehend von Dijod-o-nitranilin, $C_6H_2J_2^{4,6}(NH_2)^1 \cdot NO_2^2$, hat Vf. dasselbe nacheinander auf üblichem Wege in Trijodnitrobenzol, Trijodanilin und Trijodphenol verwandelt. — *Trijodnitrobenzol*, $C_6H_2J_3^{3,5,6} \cdot NO_2^1$, gelbe Prismen, F. 124°, l. in h. Methyl- und Äthylalkohol, leichter in den übrigen Lösungsmitteln. — *Trijodanilin*, $C_6H_2J_3 \cdot NH_2$, aus der Nitroverb. durch $SnCl_2$ + HCl in alkoh. Lsg., farblose Nadeln, F. 116°, wl. in Ä. und Lg., leichter in Bzl., A. und Eg. *Trijodacetanilid*, $C_6H_2J_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln, F. 227°, sublimiert von 200° ab, wl. in den organischen Lösungsmitteln. — *Trijodphenol*, $C_6H_2J_3^{3,5,6} \cdot OH^1$, prismatische Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 114°, ll. in den organischen Lösungsmitteln. *Äthyläther*, farblose Nadeln, F. 120°. *Acetat*, farblose Nadeln, F. 123°, ll. in h. A. und Eg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1065—67. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

P. Jacobson, G. Franz und **F. Hönigsberger**, *Über die saure Reduktion des o-Äthoxy- und m-Methoxyazobenzols.* (11. Mitteilung über Reduktionsprodd. von Azoverbb.) (Mitgeteilt von P. JACOBSON.) Die Veranlassung zu den in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Verss. war die Frage, ob Substituenten (in Hydrazoverbb.) von einer anderen als von der p-Stelle aus unter Umständen den Umlagerungsverlauf derart beeinflussen können, daſs reichlich Semidinbildung eintritt. (Semidinbildung in nennenswertem Betrage ist bislang bekanntlich nur bei der sauren Reduktion parasubstituierter Hydrazinverbb. beobachtet.) Bei einer systematischen Unters. über den Einfluſs der verschiedenen Parasubstituenten (LIEBIGS Ann. **303**. 290; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2680; C. **99**. I. 481) hatten sich die Äthoxy- und Methoxygruppe als diejenigen erwiesen, welche am stärksten zur

I. II. III.



Semidinumlagerung disponieren. Es erschien den Vff. daher interessant, gerade den Einfluſs dieser Gruppen auch in der o- und m-Reihe zu prüfen. Zu diesem

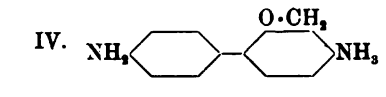
Zweck wurden die Azokörper der Formeln I. u. II. der Reduktion u. Umlagerung in saurer Lsg. unterworfen. Fall I. wurde in Gemeinschaft mit **G. Franz** unter Benutzung der Äthoxyverb., Fall II. in Gemeinschaft mit **F. Hönigsberger** unter Benutzung der Methoxyverb. (aus präparativen Gründen) ausgeführt.

Die Verss. ergaben nur reichliche B. der entsprechenden Benzidinbasen, während Semidinbasen entweder gar nicht oder nur in untergeordnetem Betrage entstehen.

I. o-Äthoxyazobenzol und seine Reduktionsprodukte. Das Ausgangsmaterial — *o-Äthoxyazobenzol* (*Benzolazo-o-phenetol*), $C_{14}H_{14}ON_2$ — wurde leicht durch Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Phenetidin gewonnen; rote, monokline Tafeln aus PAe.; F. 43—44°; ll. in organ. Mitteln, sowie in w. konz. HCl. (Über sein Platindoppelsalz vgl. das zweitfolgende Ref.) — *o-Äthoxyhydrazobenzol* (*Benzolhydrazo-o-phenetol*), $C_{14}H_{16}ON_2$, durch Reduktion der Azoverb. mit Zn-Staub in kochender alkoh.-alkal. Lsg.; weiße Nadeln vom F. 66°. — Reduziert man dagegen mit $SnCl_2$ in alkoh. Lsg. und fügt nach Beendigung der lebhaften Rk. 12%ige HCl hinzu, so erhält man nach 24-stünd. Stehen durch Wasserdampf abtreibbare 18% Spaltungsbasen u. 74% Umlagerungsbasen; durch Lösen der letzteren in verd. HCl u. Zusatz von konz. HCl zur Lsg. erhält man das wesentliche Prod. der Umlagerung in Form seines Chlorhydrats; durch Soda gewinnt man daraus *3-Äthoxy-4,4'-diaminodiphenyl*, $C_{14}H_{16}ON_2$ (III.); F. 139°; identisch mit dem aus der Sulfosäure des Benzolazo-o-phenetols von Weinberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3176) erhaltenen Prod.; gibt in salzsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ nach einiger Zeit eine intensiv orangerote Färbung, welche auf Zusatz von konz. HCl verschwindet; bildet mit verd. H_2SO_4 ein wl., in verd. HCl ll. Sulfat. — Bis-o-oxybenzalverb., $C_{26}H_{24}O_2N_2$, aus Salicylaldehyd hergestellt, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 136—137°. — Bis-p-methoxybenzalverb., $C_{30}H_{28}O_2N_2$, aus Anisaldehyd hergestellt; Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 146—147°; ll. in Bzl. u. w. A. — Bis-p-nitrobenzalverb., $C_{26}H_{22}O_6N_4$; dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 182—183°. — Biscinnamylidenverb., $C_{32}H_{28}ON_2$, mit Zimtaldehyd dargestellt; gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 167—168°. — *Äthoxydiphenylenbisphenylthioharnstoff*, $C_{28}H_{26}ON_4S_2$, durch Erhitzen von Äthoxybenzidin mit Phenylsenföl in alkoh. Lsg.; graues, amorphes, in den üblichen Mitteln fast unl. Pulver. — Das o-Äthoxybenzidin läßt sich durch Diazotieren mit $NaNO_2$ in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. und Verkochen der Diazoniumlsg. in *m-Äthoxydiphenyl*, $C_{14}H_{14}O$, überführen (vgl. das folgende Ref.); F. 34°; Kp. 305°. — Die Prüfung auf Semidine in der Mutterlauge des salzsauren Äthoxybenzidins (vgl. oben) ergab die völlige Abwesenheit von Orthosemidinen und nur Anzeichen für geringe Mengen eines Parasemidins (durch die PbO_2-Probe); Verss. zu seiner Isolierung in Form von Salzen sind sämtlich fehlgeschlagen.

II. m-Methoxyazobenzol und seine Reduktionsprodukte. Über die Gewinnung des Ausgangsmaterials vgl. das zweitfolgende Referat. Die Reduktion u. Umlagerung des *m-Methoxyazobenzols* wurde unter den gleichen Bedingungen wie beim o-Äthoxyazobenzol vorgenommen. Nach 24 Stdn. wurde in überschüssige starke NaOH eingegossen, mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand, welcher die Umlagerungsbasen enthielt, ausgeäthert; ein quantitativer Vers. ergab die B. von nur 5% Spaltungsbasen u. ca. 89% Umlagerungsbasen. Die Umlagerungsbase wurde in der für 2 Mol. HCl auf 1 Mol. Base nötigen Menge 12%ig. HCl in der Hitze gel., worauf man rasch abkühlte und so reichliche Mengen eines fast farblosen Chlorhydrats erhielt (über die verbleibende Mutterlauge I. vgl. weiter unten). Das Chlorhydrat, welches bei der Nitritrk. keine Anzeichen für Semidingehalt und bei der Analyse scharf stimmende Zahlen auf die Formel $C_{13}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$ gab, wird in W. gelöst und mit verd. H_2SO_4 versetzt, wodurch das entsprechende wl. Sulfat gefällt wird (über die schwefelsaure Mutterlauge II. vgl. unten); aus dem Sulfat konnte unschwer die zu Grunde liegende Base, als *m-Methoxybenzidin*

(*2-Methoxy-4,4'-diaminodiphenyl*), $C_{13}H_{14}ON_2$ (Formel IV.), zu bezeichnen, erhalten werden; Tafeln aus Bzl.-Lg. vom F. 103 bis 103,5°; identisch mit dem von JACOBSON u. F. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2680) in geringer Menge unter den Reduktionsprodd. des Benzolazoveratrols aufgefundenen gleichnamigen Prod.; ziemlich l. in Ä. und W.; gibt in wss. Lsg. durch Chlorkalklsg. sofort einen rotbraunen Nd.; versetzt man die verd. Lsg. der Base in CS_2 mit Br, so färbt sich ersterer blau und scheidet dann unter Entfärbung einen Nd. ab. Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$, sechsseitige, schiefe Tafeln; gibt in wss. Lsg. mit $K_2Cr_2O_7$ einen braungelben Nd. — Pikrat, $C_{13}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus absol. A., F. 220° unter Zers. — Bis-p-methoxybenzalverb., $C_{29}H_{26}O_3N_2$, aus Anisaldehyd u. Base; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 150°. — Diacetylverb., $C_{17}H_{18}O_3N_2$, F. oberhalb 285°. — Der Nachweis, daſs der durch Umlagerung von m-Methoxybenzidin entstehenden Diphenylbase tatsächlich die in Formel IV. ausgedrückte Konstitution zukommt, konnte durch ihre Überführung (über das Hydrazin) in *o-Methoxydiphenyl* (F. 29°) und *o-Oxydiphenyl* (F. 56°) [identifiziert mit Präparaten von HÖNIGSCHMID (Monatshefte f. Chemie **22**. 567; C. **1901**. II. 769)] erbracht werden.

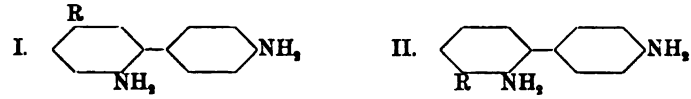
IV. 

Die Prüfung auf Bildung anderer Basen bei der Reduktion ergab nur in der salzsauren Mutterlauge I., welche 15—20% des Gesamtbetrags an Umlagerungsbasen enthielt, Anzeichen für die Ggw. geringer Mengen eines Orthosemidins. Es gelang, dasselbe in Form des Pikrats seiner Methenylbase, $C_{14}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (durch die „Ameisensäuretrennung" erhalten), zu isolieren. Die Menge an gebildetem Orthosemidin würde nach diesem Verf. ca. 5% betragen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4069—82. 12/12. [24/11.] 1903. Berlin.) HÖNIGSBERGER.

P. Jacobson u. **A. Loeb**, *Über Verbindungen aus der Metareihe des Diphenyls und die Konstitution der aus parasubstituierten Hydrazoverbindungen entstehenden Diphenylbasen.* (Mitgeteilt von P. JACOBSON.) Um das im vorangehenden Ref. erwähnte, durch Entamidierung von Äthoxybenzidin erhaltene *Äthoxydiphenyl* als die *meta*-Verb. zu identifizieren, haben die Vff. auf einem Wege, welcher über die Konstitution keinen Zweifel erlaubt, das bisher unbekannte m-Oxydiphenyl und seinen Äthyläther dargestellt. Sie gingen vom m-Nitranilin aus und verwandelten dessen Isodiazoverb. nach dem Verf. von KÜHLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 41. 523) durch Einw. von Bzl. auf das K-Salz in Ggw. von Acetylchlorid zunächst in *m-Nitrodiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ (Ausbeute 20% der Theorie); hellgelbe, vierseitige Blättchen aus A., F. 61°; ll. in Eg., A. u. Lg.; liefert durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. m-Nitrobenzoesäure. Durch Reduktion mit Sn u. HCl in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade geht es leicht über in *m-Aminodiphenyl*, $C_{12}H_{11}N$; Nadeln vom F. 30°; Kp_{18}. 176—178°; Kp_{185}. 254°; ll., bezw. sll. in organ. Mitteln; liefert ein wl. Chlorhydrat und Sulfat. Durch Diazotierung in verd. schwefelsaurer Lsg. und langsames Eintragen der Diazoniumlsg. in kochende Schwefelsäure entsteht *m-Oxydiphenyl*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$; weiſse Nadeln aus h. W.; F. 78°; ll. in organ. Mitteln, wl. in h. W.; wird durch $FeCl_3$ in wss. Lsg. nicht gefärbt, durch Bleizuckerlsg. als weiſser, durch Bromw. als gelblicher Nd. gefällt. — *m-Äthoxydiphenyl*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, wurde durch Kochen einer absol. alkoh. Lsg. von Oxydiphenyl mit Na in absol. A. und Jodäthyl erhalten; F. 34—35°; Kp_9. 160—161°; identisch mit dem von JACOBSON und FRANZ aus Äthoxybenzidin erhaltenen Prod. (vgl. das vorhergehende Ref.). [Die in einer Diss. von TEICHMANN (Stuttgart **1894**, S. 13) über m-Oxydiphenyl gemachten Angaben sind zu streichen.]

Die Vff. haben die Bekanntschaft mit den Eigenschaften des m-Oxydiphenyls u. seines Ä. noch zur Entscheidung einer anderen Konstitutionsfrage der Diphenyl-

reihe herangezogen; nämlich zur Konstitutionsbest. der durch Umlagerung parasubstituierter Hydrazoverbb. in manchen Fällen (vgl. LIEBIGs Ann. **303**. 290 ff.; C. **98**. II. 36) entstehenden primären Diamine der Diphenylreihe, der sogen. Diphenylinbasen. Die Konstitution dieser Basen als Abkömmlinge des Diphenylins war bisher nur durch Analogieschlüsse gefolgert worden, aber in keinem Falle experimentell bewiesen. Durch das Bekanntwerden des m-Äthoxydiphenyls konnten die Vff. nun beweisen, daſs 1. die Diphenylbasen, $C_{12}H_7R(NH_2)_2$, welche aus parasubstituierten Hydrazoverbb. hervorgehen, den Substituenten in der m-Stellung zur Diphenylbindung enthalten. Dieser Beweis wurde an dem Äthyläther des durch Umlagerung von p-Acetoxyhydrazobenzol entstehenden *Diaminooxydiphenyls* erbracht. Durch Entamidierung, am besten unter Benutzung des Hydrazins, entstand *m-Äthoxydiphenyl*, welches mit dem synthetischen Prod. durchaus identisch war. Daſs 2. diese Diphenylbasen eine Amidogruppe heteronuklear zum Substituenten R in der Parastellung zur Verkupplungsstellung enthalten, folgt aus dem Abbau der Diacetylverb. desselben Diaminooxydiphenyls (*Oxybisacetaminodiphenyls*) zur *p-Acetaminobenzoesäure* (F. 254—255°) durch $KMnO_4$. Die unter Punkt 1 und 2 festgestellten Tatsachen geben im Zusammenhang mit der Bildungsrk. an sich schon einen vollständigen Beweis für die in Formel I. angenommene Stellung



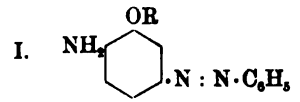
der drei Substituenten. Dabei ist aber vorausgesetzt, daſs während der Umlagerung keine Substituentenverschiebung (abgesehen von der Wanderung des H-Atoms) stattfindet. Da aber durch Unterss. von BAMBERGER (LIEBIGs Ann. **303**. 317; C. **98**. II. 1013) derartige Verschiebungen (bei der Umlagerung von gewissen parasubstituierten aromat. Hydroxylaminen) bekannt geworden sind, erschien für den vorliegenden Fall der besondere Nachweis nicht überflüssig, daſs 3. die oben bezeichneten Diphenylbasen ihre Amidogruppen in der gegenseitigen Stellung 2,4′ (Diphenylinstellung) enthalten. Dieser Nachweis konnte durch Eliminierung des Substituenten R — als zweckmäſsiges Prüfungsmaterial ergab sich das *Chlordiaminodiphenyl*, von JACOBSON und STRÜBE (LIEBIGs Ann. **303**. 317) unter den Umlagerungsprodd. des p-Chlorhydrazobenzols aufgefunden — erbracht worden. Durch Eintragen von Na in die h. alkoh. Lsg. des Chloraminodiphenyls gelang der Ersatz des Cl durch H, u. es entstand ein Prod., welches der Hauptmenge nach als *Diphenylin* identifiziert werden konnte.

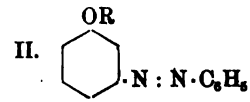
Aus den sub 1, 2 u. 3 festgestellten Befunden folgen für die fraglichen Basen als allein möglich die Formeln I. und II. Von diesen beiden aber ist Formel II. ausgeschlossen, da bei ihrer Annahme jene Verb., für welche R = OH ist, als ein Orthoaminophenol erscheinen würde u. bei der Acylierung Anhydroverbb. liefern müſste, während tatsächlich Diacylderivate entstehen. Die Beweisführung für die Diphenylinbasen stützt sich nun lediglich auf Umsetzungen jener Basen; vorausgesetzt ist dabei nur, daſs die Basen $C_{12}H_7R(NH_2)$ — speziell das für 1 u. 2 benutzte Oxy- und das für 3 benutzte Chlordiaminodiphenyl — untereinander gleiche Substituentenstellung aufweisen.

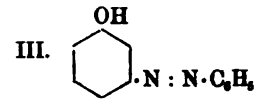
Im Anhang werden einige von **R. Kunz** ausgeführte Verss. zur *Charakterisierung des Diphenylins* mitgeteilt. *Senföl des Diphenylins* (*Diphenylendisenföl*, *2,4′-Diisorhodandiphenyl*), $C_{14}H_8N_2S_2$, entsteht leicht durch Einw. von Thiophosgen in Chlf. auf eine Lsg. von Diphenylin in W. und einigen Tropfen HCl; Nadeln aus Lg., F. 94°; ll. in A., Ä. und Chlf.; geht beim Behandeln in w. alkoh. Lsg. mit alkoh. NH_3 leicht in *Diphenylenbisthioharnstoff* (*2,4′-Bisthioureïdodiphenyl*), $C_{14}H_{14}N_4S_2$, über; weiſse Tafeln vom F. 201°; fast unl. in A,, Ä., Bzl. und Chlf. — Beim Er-

wärmen des Senföls mit Anilin entsteht in analoger Weise *Diphenylenbisphenylthioharnstoff*, $C_{26}H_{22}N_4S_2$; F. 164°; unl. in organ. Mitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4082—93. 12/12. [24/11.] 1903. Berlin) HÖNIGSBERGER.

P. Jacobson und **F. Hönigsberger**, *Über das m-Oxyazobenzol und die Konstitution der p-Oxyazokörper*. Verbb., welche die Metastellung einer Hydroxylgruppe und einer Azogruppe ohne Ggw. weiterer Substituenten aufweisen, waren bislang unbekannt. Die Kenntnisse solcher Verbb. erschien aber sehr wünschenswert, damit ein Material vorliegt, an welchem vergleichende Versuche zwischen Ortho-, Meta- u. Paraoxyazokörpern angestellt werden können. Bekanntlich ist die Frage, ob den Ortho- und Paraoxyazokörpern wirklich eine dieser Benennung entsprechende Struktur zukommt, oder ob sie als Chinonhydrazone anzusehen sind, viel umstritten. Für einen Metaoxyazokörper würde man dagegen, da Metachinone nicht bekannt sind, und ihre Existenzfähigkeit als sehr unwahrscheinlich gilt, die Möglichkeit einer chinoiden Struktur kaum in Betracht zu ziehen haben. Je nachdem man nun an den Metaoxyazoverbb. ein den Ortho- und Para-Isomeren analoges oder nichtanaloges Verhalten beobachtet, wird man ein beweiskräftiges Argument entweder für die Azostruktur oder für die Hydrazonstruktur gewinnen. Die Vff. haben daher, von diesen Erwägungen ausgehend, Verss. zur Darst. des m-Oxyazobenzols unternommen und sind nach folgendem einfachen Verf. zum Ziele gelangt. o-Anisidin und o-Phenetidin kombinieren sich mit Diazobenzol unter geeigneten Bedingungen direkt zu den Aminoazokörpern der Formel I., deren Aminogruppe glatt beim Diazotieren in schwefelsaurer alkoh. Lsg. gegen H austauschbar ist; so entstehen die ÄÄ. des m-Oxyazobenzols (Formel II.), welche sich leicht durch $AlCl_3$ nach der Methode von HARTMANN und GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3531) zum freien m-Oxyazobenzol verseifen lassen.







Durch dieses Verf. wird das m-Oxyazobenzol ein ziemlich zugänglicher Körper; die Vff. konnten daher seine Eigenschaften und Umsetzungen im Vergleich mit dem vor einigen Jahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1940; C. **1900**. II. 321) von BAMBERGER entdeckten Orthoisomeren und dem längst bekannten Paraisomeren eingehend studieren.

I. Benzolazoderivate der o-Aminophenoläther. Gibt man eine in bekannter Weise aus Anilin dargestellte Diazoniumlsg. zu einer auf 5—0° abgekühlten Lsg. von o-Anisidin in der entsprechenden Menge kons. HCl und W. und setzt dem sich sofort tief violettrot färbenden Gemisch die zur Abstumpfung der freien S. genügende Menge wss. Na-Acetats zu, so erhält man nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank das Chlorhydrat des Aminoazokörpers (I.); durch Behandlung mit NH_3 in h. alkoh. Lsg. liefert es das freie *Benzolazo-o-anisidin* (*2-Amino-5-benzolazoanisol*), $C_{13}H_{13}ON_3$; rotbraune, schiefwinklige Tafeln aus Toluol oder Lg., F. 110,5—111°; ll. in A., Ä. und Bzl., unl. in W., bildet mit SS. violettrote Salze. — In analoger Weise entsteht unter Anwendung von o-Phenetidin *Benzolazo-o-phenetidin* (*2-Amino-5-benzolazophenetol*), $C_{14}H_{15}ON_3$; orangegelbe Nadeln aus Lg., schiefwinklige Platten aus Toluol vom F. 109—110,5°; zerfällt bei der Spaltung mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. in Anilin und 2,5-Diaminophenetol, identifiziert in Form ihrer Benzoylverbb., Benzanilid (F. 160—161°) u. *2,5-Bisbenzaminophenetol*, $C_{23}H_{20}O_3N_2$; F. 213° (vgl. das folgende Referat).

II. Alkyläther des m-Oxyazobenzols. *Benzolazo-m-anisol* (*3-Methoxyazo-*

benzol), $C_{13}H_{11}ON_2$ (Formel II.), entsteht beim Kochen einer mit $NaNO_2$ diazotierten Lsg. von Benzolazoanisidin in 95%igem A. und der 5-fachen Menge konz. H_2SO_4; orangerote, vierseitige Tafeln aus Methylalkohol; F. 32,5—33,5°; E. 32,7—32,8°; Kp_{18}. 193—193,5° (korr.). Analog erhält man aus Benzolazophenetidin *Benzolazo-m-phenetol* (*4-Äthoxyazobenzol*), $C_{14}H_{14}ON_2$; wurde auch durch Äthylierung von m-Oxyazobenzol mit Na und Jodäthyl in absol. alkoh. Lsg. erhalten; vierseitige, schiefwinklige Tafeln aus Lg.; F. 63,5—64°; wird durch Erhitzen mit Zn-Staub in alkoh.-alkal. Lsg. auf 160° in Anilin u. m-Phenetidin gespalten; die Identifizierung der Spaltungsbasen erfolgte durch die mit Phenylsenföl dargestellten Phenylsulfoharnstoffe. — *Phenyl-m-phenetylsulfoharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4O \cdot C_2H_5$; F. 138,5°.

III. m-Oxyazobenzol und Acylderivate desselben. Die Verseifung der Alkyläther (vgl. oben) — der Methyläther eignet sich hierfür besser — geschieht durch ca. 1/4-stündiges Erwärmen derselben in inniger Mischung mit 6—7 Tln. feingepulvertem $AlCl_3$ auf 90—95°; man trägt die Schmelze in HCl-haltiges W. ein, schüttelt mit Ä. mehrmals durch und entzieht der äth. Lsg. durch NaOH das *m-Oxyazobenzol*, $C_{12}H_{10}ON_2$, welches aus der alkal. Lsg. durch CO_2 in mattgelben Nadeln abgeschieden wird; zur völligen Reinigung wird es in die Benzoylverb. verwandelt und aus dieser durch Kochen mit alkoh. Kali wiedergewonnen; bernsteingelbe, prismatische Stäbchen aus Bzl., Drusen aus Lg., kanariengelbe Nadeln aus h. W. ohne scharfen F.; erweicht bei stetigem und mäßig raschem Erhitzen bei 112°, schm. bei 114—116°, wird aber erst bei 116—117° klar; ll. in Ä., A. und Bzl., wl. in w. Lg. und h. W.; in verd. Alkalien, sowie in konz. HCl mit tieforangeroter Farbe l.; unl. in Sodalsg.; färbt Wolle im schwefelsauren Bade gelb; die Färbung wird durch NaOH abgezogen. — Acetylverb., $C_{14}H_{12}O_2N_2$; orangefarbige, schiefwinklige Platten aus PAe.; F. 67,5°. — Benzoylverb., $C_{19}H_{14}O_2N_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; schiefabgeschnittene Platten aus PAe. von der Farbe des Azobenzols; F. 91,5—92°.

IV. Vergleich des m-Oxyazobenzols mit der o- und p-Verbindung. A. Salzbildung mit Basen. Diese Verss. zeigen, daß m- und p-Oxyazobenzol sich in der Neigung zur Salzb. mit Basen völlig gleichen, die o-Verb. hierin aber erheblich übertreffen. Es zeigte sich, daß zur Lsg. gleicher Gewichtsteile m- und p-Oxyazobenzol in 1/10-n. NaOH annähernd die gleichen, die Theorie wenig überschreitende Mengen nötig sind, während die o-Verb. auch nach Zusatz des Drei- bis Vierfachen noch teilweise ungelöst bleibt. Analog liegen die Verhältnisse in Bezug auf das Ammoniakbindungsvermögen der 3 Substanzen in nicht ionisierenden Lösungsmitteln (Toluol), welches nach HANTZSCH u. DOLLFUSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 226; C. **1902**. I. 522) für die Beurteilung der Frage, ob die Salzb. einer Substanz von einer Atomverschiebung begleitet ist oder nicht („Pseudosäure" oder „echte Säure") von Bedeutung ist. Der quantitative Vergleich ergab, daß die m- und p-Verb. beträchtliche und fast gleiche Mengen NH_3 binden (im Mittel 30%), die o-Verb. dagegen gar keins.

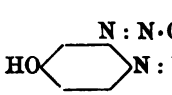
B. Salzbildung mit Säuren. Daß die Oxyazokörper die Fähigkeit haben, in Bzl.-Lsg. mit HCl zu Chlorhydraten zusammenzutreten, ist bekannt (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1624; C. **97**. II. 347). Beim Vergleich der drei isomeren Oxyazobenzole zeigte sich, daß die o-Verb. HCl mit sehr geringer Festigkeit bindet — ein in Bzl.-Lsg. bereitetes Chlorhydrat enthielt nach 1/4-stündigem Liegen an der Luft nur noch 1,58% Cl —, während m- und p-Oxyazobenzol luftbeständige Chlorhydrate der Zus. $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot HCl$ bilden. Die 3 Verbb. bilden auch mit wss. konz. HCl Chlorhydrate, die sich beim o- und m-Isomeren durch Platinchlorid als Platindoppelchloride von normaler Zus. fällen lassen; das p-Isomere wird beim Schütteln mit HCl in sein Chlorhydrat verwandelt, ohne gel. zu werden, kann also nicht auf die gleiche Weise in ein Platindoppelsalz übergeführt werden. Platin-

doppelchlorid des o-Oxyazobenzols, $(C_{12}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, granatrote Platten. — Platindoppelchlorid des m-Oxyazobenzols, $(C_{12}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, braunviolette, schiefabgeschnittene Tafeln. — Platindoppelsalz des o-Äthoxyazobenzols, $(C_{14}H_{14}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, türkischrote Kristalle. — Platindoppelsalz des m-Methoxyazobenzols, $(C_{13}H_{12}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, prismatische Stäbe von der Farbe des Kaliumferricyanids. — Das Azobenzol selbst besitzt in Bzl.-Lg. ein HCl-Bindungsvermögen etwa von der Stärke des o-Oxyazobenzols. Es löst sich aber ebenso reichlich wie die Oxyverbb. in konz. HCl und kann aus dieser Lsg. durch Platinchlorid in Form eines Nd. gefällt werden, der sehr annähernd die Zus. eines normalen Platindoppelchlorids, $(C_{12}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, besitzt.

C. Kryskopisches Verhalten. Auch hierin zeigt sich Analogie der m- und p-Verb. (kryskopisch abnormales Verhalten), Abweichung der o-Verb. (normales Verhalten).

D. Verhalten gegen Reduktionsmittel. Hier ist ein Gegensatz zwischen der Metaverb. einerseits gegenüber der Ortho- und p-Verb. andererseits zu konstatieren. Während nämlich diese durch alkalische, sowie saure Reduktionsmittel zum gröfsten Teil in ihre Spaltungsprodd. — Anilin u. o-, bezw. p-Aminophenol — zerfallen, ohne dafs die B. einer Oxyhydrazoverb., bezw. eines Umlagerungsprod. derselben beobachtet werden kann, geht die m-Verb. durch Reduktion in alkoh.-essigsaurer Lsg. leicht in m-Oxyhydrazobenzol, bislang der einzige in reinem Zustande dargestellte Hydrazokörper mit freier Hydroxylgruppe, in mineralsaurer Lsg. in Oxybenzidin über. *m-Oxyhydrazobensol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, gewinnt man durch Behandlung von m-Oxyazobenzol in alkoh.-essigsaurer Lsg. mit Zinkstaub in der Kälte; farblose Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 126—126,5°; ll. in A., Ä. und Bzl. und h. W.; l. in Alkalien; geht durch Mineralsäuren in Oxybenzidin über. — *m-Äthoxyhydrazobensol*, $C_{14}H_{16}ON_2$, in üblicher Weise aus Äthoxyazobenzol dargestellt; weifse Nadeln aus Lg., F. 74—75°. — *m-Oxybenzidin* (*2-Oxy-4,4'diaminodiphenyl*), $C_{12}H_{12}ON_2$, wird am bequemsten direkt aus m-Oxyazobenzol durch Reduktion mit der üblichen salzsauren $SnCl_2$-Lsg. dargestellt; weifse Blättchen aus h. W., F. 226—227°; zl. in h. A., swl. in Bzl. und Ä.; liefert ein wl. Sulfat. — Bis-p-methoxybenzalverb., $C_{28}H_{24}O_2N_2$, aus Oxybenzidin u. Anisaldehyd; gelbe Nadeln aus Xylol vom F. 200°.

V. Disazokörper aus m-Oxyazobenzol. Durch Behandeln von m-Oxyazobenzol in alkal. Lsg. mit p-Bromdiazobenzol gelang es, eine Disazoverb. darzustellen, deren Untersuchung ergab, dafs sie als *3-Bensolazo-4-p-brombensolazophenol*, $HO \cdot C_6H_3(N_2C_6H_5)(N_2C_6H_5Br)$ (vgl. nebenstehende Formel), aufzufassen ist; gelbe Nadeln aus Bzl., zers. sich bei 115°; wl. in Lg., sonst zll. Liefert durch Reduktion mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. Anilin u. 3,4-Diaminophenol, in Form ihrer Benzoylverbb. charakterisiert (vgl. das folgende Ref.). — Benzoylverb., $C_{25}H_{17}O_2N_4Br$; rotbraune Nadeln aus PAe. und Bzl., F. 175 bis 176,5°; geht in alkoh. Suspension schon in der Kälte durch Einw. verd. NaOH in die freie Disazoverb. über. Dieselbe ist die erste Verb., in welcher die Nachbarstellung zweier Azogruppen in einem Benzolkern verwirklicht ist.



VI. Zur Konstitution der Oxyazokörper. Aus den längeren Ausführungen der Vff. über diese Frage sei hervorgehoben, dafs sie auf Grund des nahezu ganz übereinstimmenden Verhaltens des m- und p-Oxyazobenzols, wie es sich aus diesen Verss. ergibt, zur Aufstellung des Satzes kommen: Die Paraoxyazokörper sind nicht nur in Form ihrer Metallsalze, Alkyläther und Acylderivate, sondern auch als freie Wasserstoffverbb. und in ihren Säureadditionsverbb. wahre Azoverbb. Es liege keine Veranlassung vor, dieselben, wie es von seiten verschiedener Autoren geschah (vgl. Farmer u. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3039; C. **1900**. II. 109; Möhlau u. Kegel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2858; C. **1900**. II. 1104),

als Chinonhydrazone zu betrachten. In dem einzigen Falle, in dem ein abweichendes Verhalten der m- von der p-Verb. konstatiert wurde, handelt es sich, wie die Vff. begründen, gar nicht um einen Unterschied der Azokörper, sondern der Hydrazokörper, deren Struktur überhaupt nicht fraglich ist. — Bei den o-Verbb. besteht eine gewisse Verschiedenheit des Verhaltens gegenüber den beiden Isomeren. Dieselbe kann ihren Grund in einer Verschiedenheit der Struktur haben; eine zwingende Notwendigkeit für diese Annahme liegt jedoch nach Ansicht der Vff. nicht vor; es kann vielmehr ebensogut in der Nachbarstellung der Hydroxyl- und Azogruppe die Ursache für die geringere Fähigkeit erblickt werden, den Charakter jeder einzelnen der beiden Gruppen zum Ausdruck zu bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4093—4123. 12/12. 1903. Berlin. Lab. im HOFMANN-Hause.)

HÖNIGSBERGER.

P. Jacobson und **F. Hönigsberger**, *Notiz zur Kenntnis der Diaminophenole.* Bei ihren Unterss. über das m-Oxyazobenzol und seine ÄÄ. (vgl. das vorhergehende Ref.) bedurften die Vff. des 2,5-Diaminophenetols und des 3,4-Diaminophenols in Form ihrer Benzoylverbb. zur Identifizierung von Spaltungsprodd. Zum Vergleich wurden diese bisher noch unbekannten Verbb. dargestellt.

I. *2,5-Bisbenzaminphenetol*, $(C_6H_5 \cdot CONH)_2 \cdot C_6H_3OC_2H_5$. Als Ausgangsprod. diente 2-Amino-5-nitrophenol. Es wurde zunächst durch Einw. von Anisaldehyd bei 160° in *2-p-Methoxybenzalamino-5-nitrophenol*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, verwandelt; gelbe, prismatische Tafeln aus Bzl., F. 160—161°; zl. in Bzl., unl. in Lg. Kocht man diese Verb. in absol. A. mit Äthylbromid u. Na-Äthylat unter Rückfluſs, so entsteht unter Äthylierung und gleichzeitiger Abspaltung von Anisaldehyd *2-Amino-5-nitrophenetol*, $C_8H_{10}O_3N_2$; gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 91°. Seine Reduktion erfolgte glatt in alkoh. Lsg. mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg.; man erhält ein Zinndoppelsalz in reichlicher Menge, dessen entzinnte Lsg. — ohne Isolierung des Diaminophenols — direkt mit Benzoylchlorid und Alkali zwecks Gewinnung des *2,5-Bisbenzaminophenetols* geschüttelt wurde; weiſse Nadeln aus A. durch h. Wasserzusatz; F. 213°; wl. in A., swl. in Ä., ll. in Bzl. und Eg. — II. Zur Gewinnung von *3,4-Bisbenzaminophenolbenzoat*, $(C_7H_5ONH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_7H_5O$, reduziert man 3-Nitro-4-aminophenol von HÄHLE (J. pr. Chem. [2] **43**. 62) mit Sn und HCl und behandelt die durch H_2S entzinnte Lsg. des reichlich ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes direkt mit Benzoylchlorid u. NaOH; feine Nadeln aus A., F. 225°; ll. in organischen Mitteln; liefert durch Behandlung mit k. NaOH im alkoholfeuchten Zustande unter Abspaltung der an O-gebundenen Benzoylgruppe eine Dibenzoylverb. (F. 203—205°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4124—26. 12/12. [2/12.] 1903. Berlin. Lab. i. HOFMANN-Hause.)

HÖNIGSBERGER.

H. Dekker u. **B. Solonina**, *Zur Kenntnis der Nitrosophenolfarbstoffe.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 718—42. und 936—53. — C. **1902**. II. 1187 und **1903**. II. 874.)

LUTZ.

L. Gattermann und **F. Maffezzoli**, *Über die Darstellung von Aldehyden aus Organomagnesiumverbindungen.* Nach GRIGNARD erhält man aus 2 Mol. einer Alkylmagnesiumverb. und 1 Mol. *Ameisensäureester* sekundäre AA., bezw. deren Formiate. — Die Vff. fanden nun, daſs, wenn man 3 Mol. Ester auf 1 Mol. R·MgX einwirken läſst u. bei sehr tiefer Temperatur arbeitet, sich neben den sekundären AA. nicht unbeträchtliche Mengen von *Aldehyden* bilden. — Eine 45%ige Ausbeute an *o-Tolylaldehyd*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, läſst sich z. B. wie folgt erzielen. Eine stark gekühlte Auflösung von 17,1 g o-Bromtoluol u. 2,4 g Mg in 40 g Ä. läſst man in eine mittels festem CO_2 + Ä. auf —50° abgekühlte Mischung von 22 g reinstem Ameisensäureester u. 50 g absol. Ä. unter Umrühren rasch einflieſsen, säuert sofort mit konz., mit dem gleichen Vol. Eis versetzter HCl an, destilliert den Ä. ab, treibt

mit Dampf über, schüttelt das Destillat mit Bisulfitlsg., macht das Filtrat vom ungel. Öl mit Na_2CO_3 alkalisch und treibt den Aldehyd (5,4 g) mit Dampf über. — Analog wurden *Benz-*, *m-Toluyl-*, *Anis-*, *Phenylacet-*, *α-Naphti-* u. *Kampferaldehyd* erhalten. — Auch in der aliphatischen Reihe gelingt die Rk.: Isoluylbromid lieferte (allerdings mit mangelhafter Ausbeute) *Isovaleraldehyd*. — Aus Methylmagnesiumbromid u. Oxalester wurden kleine Mengen *Diacetyl* gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4152—53. 12/12. [2/12.] 1903. Freiburg i. B. Philosoph. Abteil. des chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

Marc Tiffeneau, *Über die Wanderung der Phenylgruppe*. Das Jodhydrin des Methoäthenylbenzols liefert bei der Einw. von $AgNO_3$ oder HgO unter intermediärer B. des korrespondierenden Äthylenoxyds durch Wanderung der Phenylgruppe *Phenylaceton* (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 847; C. **1902**. II. 361):

$$C_6H_5\cdot C(CH_2J)(OH)\cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5\cdot \overline{C(CH_2)\cdot CH_2\cdot O} \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Die gleiche Umwandlung vollzieht sich beim Erhitzen des durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Monochloraceton entstehenden Mg-Derivates, indem man den größten Teil des Ä. verdampft:

$$C_6H_5\cdot C(CH_2Cl)(OMgBr)\cdot CH_3 \longrightarrow MgBrCl + C_6H_5\cdot \overline{C(CH_2)\cdot CH_2\cdot O} \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Unterwirft man jedoch dieser Rk. solche Verbb., welche die C_6H_5-Gruppe nicht enthalten, oder bei welchen sie von der Chlorhydringruppe weiter entfernt ist, so tritt nicht eine Wanderung der Alkylgruppe, sondern die übliche des H ein unter B. eines Aldehyds oder Ketons. Man kann daraus schließen, daß beim Übergang der unbeständigen Äthylenoxydform in die beständige Aldehyd- oder Ketonform die Phenylgruppe beweglicher ist, als das H-Atom, und letzteres wiederum beweglicher ist, als die Alkylgruppen (Äthyl, Amyl, Benzyl). In den Systemen, die kein freies H-Atom mehr enthalten, wandert vorzugsweise die Phenylgruppe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 989—91. [7/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Victor John Chambers, *Weitere Untersuchung über die Einwirkung von Phenolen und Alkoholen auf die Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure*. (Vgl. dazu die analogen Unterss. über die Chloride der o-Sulfobenzoesäure von I. **Remsen** und seinen Mitarbeitern, Amer. Chem. J. **30**. 247; C. **1903**. II. 1118.) Die Einw. von Phenol auf die Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure ist zuerst von HENDERSON (Amer. Chem. J. **25**. 1; C. **1901**. I. 458) untersucht worden, die Einw. von AA. von KASTLE (Amer. Chem. J. **11**. 182). HENDERSON hat nur das symmetrische Chlorid angewendet, KASTLE das d. Z. für einheitlich angesehene Einwirkungsprod. von PCl_5 auf p-Nitro-o-sulfobenzoesäure. Vf. hat diese Unterss. auf Anregung von I. REMSEN von neuem, unter Anwendung beider Chloride, aufgenommen. Es wurde gefunden: 1. Bei der Einw. Phenol auf das symmetriche Chlorid wird nur der Diphenylester gebildet, bei der Einw. auf das unsymmetrische Chlorid dagegen das *o-Sulfochlorid des p-Nitrobenzoesäurephenylesters*, $C_6H_3(NO_2)\cdot(SO_2Cl)(CO_2C_6H_5)$. Analog wirken o- u. p-Kresol ein. 2. Die entsprechenden Esterchloride werden erhalten bei der Einw. von Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol auf das unsymmetrische Chlorid. Aus dem symmetrischen Chlorid können sie nicht erhalten werden. Bei weiterer Einw. der AA. auf die Esterchloride entstehen die entsprechenden Estersäuren. — 3. Bei der Einw. von Phenol u. Ammoniak auf das symmetrische Chlorid (nicht beim unsymmetrischen) wird *p-Nitro-o-sulfamidobenzoesäurephenylester*, $C_6H_3(NO_2)(SO_2NH_2)(CO_2C_6H_5)$ erhalten. — 4. Beide Chloride geben bei der Einw. von Phenol in alkal. Lsg. den Diphenylester als Endprodd. Beim

Phenol u. o-Kresol können durch Modifikation der Versuchsbedingungen auch die Esterchloride erhalten werden.

p-Nitro-o-sulfobenzoesäurediphenylester, $C_6H_3(NO_2)(SO_3C_6H_5)(CO_2C_6H_5)$, F. 118 bis 119° — *o-Sulfochlorid des p-Nitrobenzoesäurephenylesters*, $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)(CO_2C_6H_5)$. Lichtbraune, dicke Nadeln (aus Eg.), F. 145—147°. Wird beim Kochen mit HCl vollständig zu freier p-Nitro-o-sulfobenzoesäure verseift, beim Kochen mit W. entsteht neben der freien S. der Monophenylester $C_6H_3NO_2(SO_3H)(CO_2C_6H_5)$. Bei der Einw. von $Ba(OH)_2$ wird analog wie beim o-Sulfochlorid des Benzoesäurephenylesters (vgl. HUMPHREYS, Amer. Chem. J. **30**. 292; C. **1903**. II. 1121) neben dem Ba-Salz der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure der Diphenylester gebildet. NH_3, sowohl in verd., wie konz. Form, wirkt auf das Esterchlorid unter B. von Nitrobenzoesäuresulfinid und Diphenylester ein, Anilin gibt das von REMSEN u. GRAY (Amer. Chem. J. **19**. 496; C **97**. I. 231) beschriebene Anil, AA. verwandeln das Esterchlorid in den *Monophenylester* um. Ba-Salz der p-Nitro-o-sulfobenzoesäurephenylester, $[C_6H_3(NO_2)\cdot(CO_2C_6H_5(SO_3)]_2Ba + 5H_2O$, dünne, glänzende Platten (aus heifsem W.). K-Salz, $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_6H_5)SO_3K$, dicke Nadeln. Wird das Esterchlorid mit Phenol erhitzt, so wird kein Diphenylester gebildet. Dagegen entsteht der letztere, wenn beide Substanzen in alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH behandelt werden. — *o-Sulfochlorid des p-Nitrobenzoesäure-o-kresylesters*, $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)(CO_2C_7H_7)$, weifse Platten (aus Eg.), F. 150°. — *o-Sulfochlorid des p-Nitrobenzoesäure-p-kresylesters*, $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)\cdot(CO_2C_7H_7)$, kleine Nadeln oder Prismen, F. 152°. — o-Nitrophenol gibt sowohl bei Einw. auf das symmetrische wie auf das unsymmetrische Chlorid nur den *p-Nitro-o-sulfobenzoesäuredi-o-nitrophenylester*, $C_6H_3(NO_2)(SO_3C_6H_4NO_2)(CO_2C_6H_4NO_2)$, feine Nadeln (aus Eg.), F. 164°. Alle Verss. zur Darst. des Esterchlorids verliefen negativ. p-Nitrophenol wirkt energischer auf die Chloride ein, als diese Verb. Doch konnte auch in diesem Falle aus beiden Chloriden nur der *p-Nitro-o-sulfobenzoesäuredi-p-nitrophenylester*, $C_6H_3(NO_2)(SO_3C_6H_4NO_2)(CO_2C_6H_4NO_2)$, erhalten werden. Rosetten dicker Nadeln, F. 152°. — Beim Zusatz von alkoh. KOH zu einer alkoh. Lsg. von Resorcin und symm. Chlorid entsteht ein flockiger Nd. und gleichzeitig eine rote Färbung, die beim Umrühren verschwindet, solange das Alkali nicht im Überschufs ist. Als die Färbung gerade bestehen blieb, wurde der Nd. abfiltriert. Derselbe stellt ein amorphes Pulver dar, das in W., A., Eg., Ä., Chlf., Aceton, Lg. unl. ist, sich dagegen leicht in kaustischen Alkalien löst. Aus diesen Lsgg. wird die Substanz durch S. wieder gefällt. Diese Substanz soll noch näher untersucht werden. Analog verläuft die Einw. von Resorcin auf das unsymmetrische Chlorid, sowie die Einw. von Hydrochinon auf die Chloride. — *p-Nitro-o-sulfobenzoesäuredi-β-naphtylester*, $C_6H_3(NO_2)(SO_3C_{10}H_7)(CO_2C_{10}H_7)$, wurde nur aus dem symmetrischen Chlorid u. β-Naphtol erhalten. Weifse, gut ausgebildete Nadeln (aus Eg.), F. 134°. — *p-Nitro-o-sulfamidobenzoesäurephenylester*, $C_6H_3(NO_2)(SO_2NH_2)(CO_2C_6H_5)$, dicke Prismen (aus A.), F. 135°. Die Einw. von Phenol und NH_3 auf das symmetrische Chlorid verläuft nach der Gleichung:

$$2C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)(COCl) + 3C_6H_5OH + 5NH_3 =$$
$$C_6H_3(NO_2)(SO_3C_6H_5)(CO_2C_6H_5) + C_6H_3(NO_2)(SO_2NH_2)(CO_2C_6H_5) + 4NH_4Cl.$$

Durch verd. Alkalien, NH_3, W. wird die Sulfamidosäure in das Nitrobenzoesäuresulfinid umgewandelt.

o-Sulfochlorid des p-Nitrobenzoesäuremethylesters, $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)(CO_2CH_3)$, dicke Prismen (aus Methylalkohol), F. 82°. Wird das Sulfochlorid mit Methylalkohol gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von W. nicht mehr trübe wird, so entsteht *p-Nitro-o-sulfobenzoesäuremonomethylester*. Na-Salz, $C_6H_3(NO_2)(SO_3Na)(CO_2CH_3)$, durchscheinende Platten. K-Salz, irisierende Platten (aus W.) — *o-Sulfochlorid des p-Nitrobenzoesäureäthylesters*, $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)(CO_2C_2H_5)$, dicke Nadeln, F. 68°. *Ba-*

Salz des p-Nitro-o-sulfobenzoesäureäthylesters, $[C_6H_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)(SO_3)]_2Ba + 4H_2O$, lange weifse Nadeln, ll. in h. W. K-Salz, $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)(SO_3K) + H_2O$, kurze dicke Prismen (aus W.). — *o-Sulfochlorid des p-Nitrobenzoesäurepropylesters*, $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)(CO_2C_3H_7)$, grofse, dünne Platten (aus Propylalkohol), F. 76°. *Ba-Salz des p-Nitro-o-sulfobenzoesäurepropylesters*, $[C_6H_3(NO_2)(CO_2C_3H_7)(SO_3)]_2Ba + 4H_2O$, lange, schwach grünliche Nadeln, sll. in h. W. K-Salz, $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_3H_7)(SO_3K)$, kleine dicke Nadeln. (Amer. Chem. J. **30**. 373—92. Nov. 1903. Johns Hopkins-Univ.) ALEXANDER.

Francis Daniel Wilson, *Eine vergleichende Untersuchung der o-Sulfaminbenzoesäure u. der o-Carbaminbenzolsulfosäure. o-Sulfaminbenzoesäure*, $C_6H_4(SO_2NH_2)COOH$, ist zuerst von NOYES (Amer. Chem. J. **8**. 176) durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mittels Ferricyankalium dargestellt worden. Sie kann leicht durch Erhitzen von Benzoesäuresulfinid mit NaOH erhalten werden und entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn 20 g durch Umkristallisieren aus Aceton von p-Sulfaminbenzoesäure befreites Benzoesäuresulfinid mit einer Lsg. von 15 g NaOH in 500 ccm W. auf dem Wasserbade erwärmt werden, bis der süfse Geschmack verschwunden ist. Aus der erkalteten u. filtrierten Lsg. wird die S. durch HCl gefällt. Grofse, durchscheinende Rhomboeder (aus A.), F. 152° bei langsamem, 159° bei schnellem Erhitzen. Ll. in A. u. W. In einem Strome von trockner Luft erhitzt, zers. sich die S. bei ca. 128°, beim Erhitzen unter Luftabschluſs bei 135°. In beiden Fällen entsteht ein Sublimat von Benzoesäuresulfinid. Bleibt die Lsg. der S. längere Zeit (wenigstens 1 Woche lang) stehen, bevor Kristallisation eintritt, oder scheidet sich die S. aus wss. Lsg. aus, so kristallisiert sie in weifsen, opaken Nadeln u. enthält dann $^1/_2$ Mol. Kristallw. — Alle Salze der o-Sulfaminbenzoesäure kristallisieren aus W. in gut ausgebildeten Kristallen u. zers. sich wenige Grade oberhalb der Temperatur, bei der sie ihr Kristallwasser abgeben. Na-Salz, $C_6H_4(SO_2NH_2)COONa + 2^1/_2H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln (aus sehr konz. wss. Lösung). K-Salz, $C_6H_4(SO_2NH_2)COOK$, grofse, durchscheinende Platten (aus A. + W.), sll. in W. Ca-Salz, $[C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2]_2Ca + 2H_2O$, gut ausgebildete, durchscheinende Kristalle. Ba-Salz, $[C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba + 3H_2O$, Platten oder Nadeln, sll. in W., ll. in A. Sr-Salz, $[C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2]_2Sr + 2H_2O$, grofse, durchscheinende Nadeln. Zn-Salz, $[C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2]_2Zn + 3H_2O$, Nadeln, ll. in W. Mg-Salz, $[C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2]_2Mg + 4H_2O$, Rosetten durchscheinender Nadeln, sll. in W. Cu-Salz, $[C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2]_2Cu + 3H_2O$, blaue, federige Nadeln, wl. in W., unl. in A. Das kristallwasserfreie Salz ist dunkelgrün gefärbt. Monosilber-Salz, $C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2Ag$, entsteht, wenn die mit NH_3 neutralisierte und durch Kochen vollständig von überschüssigem NH_3 befreite Lsg. der S. mit $AgNO_3$ versetzt wird, bis kein Nd. mehr entsteht. Feine, federige, hellgraue, am Licht sich schwärzende Nadeln, l. in h., unl. in k. W. Disilber-Salz, $C_6H_4(SO_2NHAg)CO_2Ag + H_2O$. B. 2 g der S. werden mit NH_3 neutralisiert, $^3/_4$ der zur Neutralisation nötigen Menge NH_3 im Überschufs zugefügt und die Lsg. mit $AgNO_3$ versetzt, bis kein Nd. mehr erfolgt. Silberfarbige, am Licht sich schwärzende Blättchen (aus W.). Ist in W. schwerer l. als das Mono-Salz. NH_4-Salz, $C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2NH_4$, durchscheinende Platten, die sich leicht zers. — Werden 10 g der S. mit 6 g Ammoniumsulfocyanat 3 Tage lang, u. zwar den ersten Tag auf 90—100°, den zweiten auf 130—135° und den dritten auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht *o-Sulfaminbenzamid*, $C_6H_4(SO_2NH_2)(CONH_2)$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 263°. — Bei Einw. von $POCl_3$ auf die S. entsteht kein Chlorid, sondern Benzoesäuresulfinid.

o-Carbaminbenzolfosäure, $C_6H_4(CONH_2)SO_3H + H_2O$, ist zuerst von FAHLBERG u. BARGE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 758) durch Einw. von NH_3 auf o-Sulfobenzoesäureanhydrid dargestellt worden. Das K-Salz kann in beliebiger Menge aus dem

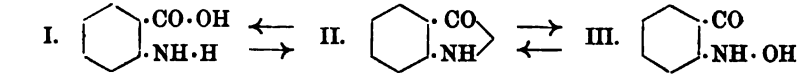
sauren K-Salz der o-Sulfobenzoesäure durch 3tägiges Erhitzen mit Ammoniumsulfocyanat auf 180—200° erhalten werden. Das K-Salz wird durch $AgNO_3$ in das Ag-Salz übergeführt und aus diesem die freie S. durch Behandeln mit HCl erhalten. Dicke, durchscheinende Kristalle (aus konz. wss. Lsg.), F. 193—194°. Zers. sich beim Erhitzen auf 125°, ohne einen süfsen Geschmack anzunehmen (es entsteht kein Benzoesäuresulfinid). — Die Salze kristallisieren weniger gut, als die Salze der o-Sulfaminbenzoesäure und sind in W. bedeutend leichter l., als die letzteren. Die meisten Salze enthalten Kristallw. Bei der Zers. werden sie nicht süfs. K-Salz, $C_6H_4(CONH_2)SO_3K + H_2O$, grofse, durchscheinende Platten (aus W.), sll. in W. u. A. Auch beim Erwärmen unter W. geben die Kristalle ihr Kristallwasser unter Spratzen ab. Ag-Salz, $C_6H_4(CONH_2)SO_3Ag + H_2O$, entsteht aus dem K-Salz durch Einw. der molekularen Menge $AgNO_3$, grofse, durchscheinende, monokline Platten, die sich am Licht allmählich schwärzen und bei der Berührung mit Filtrierpapier zers. — Trisilber-Salz, $C_6H_4(CONAg_2)SO_3Ag$, wird gebildet, wenn die wss. Lsg. einer kleinen Menge des K-Salzes mit 2 Tropfen NH_3 und so viel $AgNO_3$ versetzt wird, dafs kein Nd. mehr entsteht. Weifser, amorpher Nd., unl. in siedendem W. Schwärzt sich am Licht und ist sehr beständig. Na-Salz, $C_6H_4(CONH_2)SO_3Na + 2H_2O$, wurde aus dem Ag-Salz durch Behandeln mit NaCl erhalten; grofse, durchscheinende, monokline Platten. Ba-Salz, $[C_6H_4\cdot(CONH_2)\cdot SO_3]_2Ba + H_2O$, wurde dargestellt durch Neutralisation der mit HCl behandelten Lsg. des Ag-Salzes mit $BaCO_3$. Platten (aus sehr konz. wss. Lsg.). Analog wurden erhalten das Sr-Salz, $[C_6H_4(CONH_2)SO_3]_2Sr$, das Ca-Salz, $[C_6H_4(CONH_2)SO_3]_2Ca + 2H_2O$, das Zn-Salz, $[C_6H_4(CONH_2)SO_3]_2Zn + 3H_2O$ und das Mg-Salz, $[C_6H_4(CONH_2)SO_3]_2Mg + 2H_2O$. Das Cu-Salz, $[C_6H_4(CONH_2)SO_3]_2Cu + 4H_2O$, dargestellt durch Erwärmen der S. mit CuO, bildet dunkelblaue Platten. Das kristallwasserfreie Salz sieht grau aus u. wird durch wenig W. hellblau gefärbt. NH_4-Salz, $C_6H_4(CONH_2)SO_3NH_4$, grofse Platten, F. 262—263°. — Wird das K-Salz mit der gleichen Menge $POCl_3$ am Rückflufskühler $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade gekocht, so entsteht *o-Carbaminbenzolsulfosäurechlorid*, $C_6H_4(CONH_2)SO_2Cl$. Kleine, opake Platten (aus Chlf.), F. 63°, unl. in W. In einem anderen Falle wurde bei einem analogen Vers. beim Erwärmen des K-Salzes mit $POCl_3$ auf dem Wasserbade ausschliefslich das K-Salz der *o-Cyanbenzolsulfosäure*, $C_6H_4(CN)SO_3K$, erhalten. Kleine, durchscheinende Nadeln (aus mäfsig verd. wss. Lsg.). Das Chlorid u. o-cyanbenzolsulfosaures Kalium entstanden nebeneinander, als das Gemisch aus o-carbaminbenzolsulfosaurem K u. $POCl_3$ auf einem kalten Wasserbade allmählich zum Sieden erhitzt wurde. — Durch Einw. von NH_3 auf o-Carbaminbenzolsulfochlorid wurde eine aus A. in kleinen, opaken, monoklinen (?) Platten kristallisierende Verb. erhalten, die beim Kp. der H_2SO_4 noch nicht schm. und wahrscheinlich mit dem aus o-Sulfaminbenzoesäure erhaltenen Diamid $C_6H_4(CONH_2)(SO_2NH_2)$ nicht identisch ist. (Amer. Chem. J. **30**. 353—73. November 1903.) ALEXANDER.

A. Purgotti und **C. Lunini**, *Über einige Derivate der o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure.* III. Mitteilung. Wie mit Anilin (vgl. PURGOTTI u. CONTARDI, Gaz. chim. ital. **32**. I. 575; C. **1902**. II. 582) reagiert die *o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure* auch mit den drei Toluidinen und den Naphtylaminen, mit den Aminobenzoesäuren, mit Glykokoll, mit gemischten sekundären aromatischen Aminen, aber nicht mit den nur aromatische Gruppen enthaltenden sekundären Aminen. Auch mit Natriumsulfit liefert die o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure die entsprechende Dinitro-o-sulfobenzoesäure, während bei Einw. von Alkalisulfiden und -sulfhydraten unbestimmte Zersetzungsprodukte entstehen.

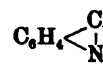
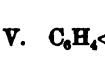
Experimenteller Teil. *o-Tolyl-o-amino-m-dinitrobenzoesäure*, $(CH_3)^1C_6H_4\cdot(NH)^2\cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,5}\cdot COOH^1$. B. bei etwa 3stünd. Erhitzen von 10 g der o-Chlor-m-di-

nitrobenzoesäure in alkoh. Lsg. mit 8,7 g o-Toluidin. Aus A. nadelförmige, gelbe Kristalle von schwach saurer Rk., F. 171—172°, swl. in W. und k. A., l. in Ä., Essigsäure, Chlf., Aceton, unl. in Bzn. K-Salz, $(CH_3)C_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_2COOK + H_2O$, glänzendes, rotes Pulver. Na-Salz, aus der wss. Lsg. goldgelbe Blättchen. Ganz analog wie diese o-Säure wurden auch die Isomeren a) die *m-Tolylsäure*, $(CH_3)C_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_2COOH$, aus A. gelbe Kriställchen, F. 203°, wl. in W., Chlf., unl. in Bzn., zl. in A., Aceton, Essigsäure und b) die *p-Tolylsäure*, $(CH_3)C_6H_4NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2COOH$, aus A. goldgelbe Kristalle, bei 200° anfangend sich zu zers. und bei 220° schm., wl. in W., zl. in w. A., Ä., Aceton und Essigsäure, swl. in Chlf., unl. in Bzn., erhalten. K-Salz der p-Säure, $(CH_3)C_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_2COOK + 2H_2O$, purpurrotes Pulver, bei 150° sein Kristallwasser verlierend. Das entsprechende Na-Salz kristallisiert aus W. in glänzenden, roten Blättchen. — *α-Naphtyl-o-amino-m-dinitrobenzoesäure*, $C_{10}H_7NHC_6H_2(NO_2)_2COOH$. B. aus 10 g der Chlordinitrobenzoesäure u. 28 g α-Naphtylamin. Aus A. ziegelrotes Pulver, F. 226° unter Zers., unl. in W., wl. in Bzn., Ä. und Chlf., zl. in sd. A., Aceton u. Essigsäure. Die analog erhältliche *β-Naphtylsäure*, $C_{10}H_7NHC_6H_2(NO_2)_2COOH$, bildet eine M. kleiner Kristalle, F. 210° unter Zers., unl. in W., Bzn., Chlf. und Ä., wl. in selbst sd. A., l. in Essigsäure. — *Äthylphenyl-o-amino-m-dinitrobenzoesäure*, $(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot COOH$. B. aus 10 g o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure und 9,7 g Äthylanilin. Aus A. feine, gelbe Kristalle, F. 150—151°, l. in w. W. und sd. A., zl. in Essigsäure, wl. in Aceton u. Chlf., unl. in Bzn. K-Salz, glänzende, rote nadelförmige Kristalle. — *Benzo-o-amino-o-m-dinitrobenzoesäure* (*Anthranil-o-m-dinitrobenzoesäure*), $(C_6H_5 \cdot COOH)HNC_6H_2(NO_2)_2COOH$. B. bei etwa 3stünd. Erhitzen von etwa 400 ccm W., 10 g Chlordinitrobenzoesäure, 4 g Anthranilsäure und 3 g Na_2CO_3. Aus sd. Essigsäure kleine, gelbe Kristalle deutlich saurer Rk., F. 251—252°, wl. in w. W. und k. Essigsäure, zl. in A. und Aceton, unl. in Ä., Bzn. und Chlf. Na-Salz, kleine, rote Kristalle, ll. in W. Die entsprechende *m-Säure*, $NH(C_6H_4COOH)[C_6H_2(NO_2)_2 \cdot COOH]$, bildet gelbe, nadelförmige Kristalle, F. 273°, unl. in W., Bzn. und Chlf., wl. in Ä., zl. in Essigsäure, A. u. Aceton, die *p-Säure*, $NH(C_6H_4COOH)[C_6H_2(NO_2)_2 \cdot COOH]$, hellgelbe Kristalle, F. 264—265°, unl. in Chlf., Ä., Bzn., swl. in k., wl. in w. W., zl. in Essigsäure, A. und Aceton. — *m-Dinitrophenylglycin-o-carbonsäure*, $C_6H_3(NO_2)_2(COOH)NHCH_2COOH$. B. aus 2,9 g Glykokoll und 10 g o-Chlor-m-dinitrobenzoesäure. Aus sehr verd. Essigsäure gelbe Nadeln deutlich saurer Rk., F. 186—187°, wl. in k. W., ll. in A. und Aceton, wl. in Ä., swl. in Bzl. Ag-Salz, $C_6H_3(NO_2)_2(COOAg)NHCH_2COOAg$, gelbrotes Pulver, swl. in k., wl. in w. W., l. in NH_3, ziemlich lichtbeständig. Das saure und neutrale Na-Salz, aus der S. und Na_2CO_3 erhältlich, bilden goldgelbe Kristalle, zl. in W. Ba-Salz, gelbe, glänzende Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthielten. — *m-Dinitro-o-sulfobenzoesäure*, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (COOH)(SO_3H)$. B. bei mehrstünd. Erhitzen von 1 Mol. Natriumsulfit mit der äquivalenten Menge einer mit Na_2CO_3 neutralisierten Lsg. der o-Chlordinitrobenzoesäure. Aus sd. A. kleine, gelbe Nadeln stark saurer Rk., sll. in W., wl. in k. A., F. über 300°, beim Erhitzen auf dem Pt-Blech lebhaft verbrennend. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 324—35. 12/12. [Juli.] 1903. Pavia. Allgem. chem. Lab.) Roth-Breslau.

Gustav Heller, *Zur Geschichte des Anthranils*. Den chemischen Charakter des Anthranils, sowie die Beziehungen dieser Base zur Anthranilsäure (I.) und zum o-Hydroxylaminobenzaldehyd (III.) hat der Vf. (Liebigs Ann. **324**. 137; C. **1902**. II. 1253) unter Zugrundelegung der Imidformel II. mit Hilfe des folgenden Schemas erklärt:



Inzwischen ist jedoch BAMBERGER (vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 819. 3645; C. **1903**. I. 1026; II. 1331) durch eine Reihe experimenteller Studien zu der Überzeugung gelangt, daſs das Anthranil ein Anhydro-o-hydroxylaminobenzaldehyd der Formel IV. sei, und zum gleichen Resultat haben BRÜHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3634; C. **1903**. II. 1331) die spektrochemischen Konstanten der Verb. geführt. — O. SCHMIDT (Ber. Dsch. chem. Ges. **36**. 2467; C. **1903**. II. 557) vertritt dagegen die Ansicht, daſs Anthranil tautomer im Sinne der Formeln II. und IV. reagiert. — Der Vf. bespricht ausführlich die zu Gunsten der Formel IV. angeführten Gründe, gelangt aber zu der Schluſsfolgerung, daſs seine früheren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2762; C. **1903**. II. 834) wie auch die im folgenden mitgeteilten Verss. nur die Imidformel II. zulässig erscheinen lassen. — Von Phenylhydrazin für sich oder bei Ggw. von W. wird Anthranil zum *o-Aminobenzaldehydphenylhydrazon*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, reduzierend aufgespalten. — Mit $SnCl_4$ in konz. HCl vereinigt es sich zu der Doppelverb. $2C_7H_5ON \cdot HCl, SnCl_4$; Kristall-

IV.  V.  VI.

körner, die sich gegen 195° rötlich färben u. bei 243° zers.; durch verd. SS., sowie beim Trocknen im Vakuum verändern sie sich ebenfalls. — Bei 1-stünd. Erhitzen mit Benzolsulfochlorid auf 150° reagiert Anthranil unter B. des *Benzolsulfodianthranils*, $C_{20}H_{14}O_4N_2S$ (= $2C_7H_5ON + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl - HCl$); mkr. Nädelchen aus Bzl. + Lg.; F. 211—212°; sll. in Chlf., Aceton; ll. in w. Bzl.; wl. in Ä., Lg.; aus der Lsg. in verd. NaOH fällt S. ein Aufspaltungsprod. (mkr. Nädelchen aus A. + W.; F. 223°; wl. in Chlf., leichter in h. A.) aus. — Läſst man Anthranil mit der dreifachen Menge Dimethylsulfat 4—5 Tage stehen, fügt dann die doppelte Menge W. hinzu und destilliert mit Dampf, so gehen nur Spuren einer stark riechenden Substanz über; neutralisiert man nunmehr mit Soda u. destilliert abermals mit Dampf, so verflüchtigt sich *N-Methylanthranil* (V.), dem später hochmolekulare u. mehrfach methylierte Körper folgen. Das neue Methylderivat besitzt weit mehr die charakteristischen Eigenschaften des Anthranils als das isomere *C*-Methylanthranil (VI.) von BAMBERGER; für letzteres schlägt Vf. deshalb die Bezeichnung *C-Methylanthroxan* vor. — *N*-Methylanthranil ist ein gelbes, nicht ganz unverändert sd. Öl von etwas mehr terpenartigem Geruch als Anthranil; Kp_{40}. 162° (korr.); Kp_{760}. 245°; mischbar mit organischen Solvenzien, auch mit Lg.; wird schon von verd. HCl (1 : 3) gel., ist also etwas stärker basisch als Anthranil; die Salze sind meist ll. — Chlorhydrat. Färbt sich gegen 155° rötlich, schm. gegen 160° unter Aufschwellen; ll. in W., A. — Ferrocyanat. Gelber, beim Kochen dissociierender Nd. — Rhodanat. Nadeln. — Pt-Salz, $(C_8H_7ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, farrnartige Aggregate; F. 199 bis 200° unter Aufschäumen. — Au-Salz. Wl. gelbe Kristalle (u. Mkr. flache, verwachsene Nadeln); F. 125—127°. — Sn-Salz, $2C_8H_7ON \cdot HCl, SnCl_4$. Flächenreiche, kurze Kriställchen aus verd. HCl; färbt sich bei 215° gelb, zers. sich bei 228°. — Hg-Salz, $C_8H_7ON \cdot HgCl_2$. Goldgelbe, zll. Nadeln, die leicht dissociieren; schm. nach vorhergehendem Sintern bei 105° zu einer gelben Fl., die sich gegen 130° dunkel färbt. — Von Phenylhydrazin wird das *N*-Methylanthranil zum *o-Methylaminobenzaldehydphenylhydrazon*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, aufgespalten; gelbliche Nadeln aus Lg. oder A.; F. 123—124°; l. in Ä., Bzl., Chlf., A. — Beim Kochen über festem Ätzkali liefert die Base V. *Methylanthranilsäure*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, und Spuren *Methylanilin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4178—88. 12/12. [1/12.] 1903. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Direkte Darstellung von Cyklohexanol und Cyklohexanon aus Phenol.* Beim Überleiten eines Gemisches von Phenoldämpfen

mit überschüssigem H über reduziertes, auf 215—230° erhitztes Ni entsteht zunächst Cyklohexanol, welches aber zum gröfsten Teil durch das Ni sogleich in Cyklohexanon u. H gespalten wird (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 983; C. **1903**. I. 1212). Das Reaktionsprod. besteht demnach zum vorwiegenden Teil aus Cyklohexanon, zum geringeren Teil aus Cyklohexanol u. enthält aufserdem eine geringe Menge (höchstens 5%) unverändertes Phenol. Die Trennung des A.-Ketongemisches durch fraktionierte Dest. ist schwierig, dagegen läfst sich durch Katalyse (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 983; **137**. 301; C. **1903**. I. 1212; II. 708) dieses Gemisch leicht in Cyklohexanon, bezw. Cyklohexanol überführen, wenn man es im ersteren Fall ohne H über reduziertes, auf 330° erhitztes Kupfer, im letzteren Fall zusammen mit überschüssigem H über reduziertes, auf 140—150° erhitztes Nickel leitet. — *Cyklohexanon*, farblose Fl., Kp. 155,5° (korr.), Geruch kampferartig, propanonähnlich. *Cyklohexanol*, Kp. 161° (korr.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1025—26. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Gerber, *Chemie der Terpene und ätherischen Öle.* Übersicht über neuere Arbeiten. (Mon. scient. [4] **17**. II. 453—60. Juli. 625—39. Sept. 865—80. Dez. 1903.) HESSE.

Philippe Chuit, *Chemisch reines α- und β-Jonon, ihre Trennung und ihre Disulfitverbindungen.* Das in üblicher Weise hergestellte Oxim des Pseudojonons hat Kp_{16}. 185—190°, Kp_{20}. 190—195°, D. 0,938. Läfst man 80 g des Oxims in 400 ccm sirupöse P_2O_5, D. 1,742, eintropfen, schüttelt eine Stunde, verd. dann mit Eisw., wäscht erst mit solchem, dann mit Soda aus unter Zusatz von etwas Bzl., verjagt letzteres und destilliert, so haben 60 g des Prod. Kp_{175}. 172—178°, der Hauptteil davon 174—175° und besteht gröfstenteils aus α-Jononoxim neben etwas β-Jononoxim. Behandelt man dagegen 30 g Pseudojononoxim bei gewöhnlicher Temperatur mit 150 g 70%iger H_2SO_4, verd. mit Eisw., schüttelt mit Bzl. aus, destilliert mit Wasserdämpfen, bis das Bzl. übergegangen ist, destilliert dann nach Zusatz von 50 ccm 20%iger H_2SO_4, so gehen etwa 20 ccm fast reinen β-Jonons über. Die Isomerisation mit Hilfe des Pseudojononphenylhydrazons verläuft nicht so glatt.

Zur *Trennung des α- und β-Jonons* benutzt Vf. die völlige Unlöslichkeit des α-Jononnatriumdisulfits in NaCl-Lsg. Man salzt in der Wärme aus, worauf sich beim Abkühlen die α-Jononverb. in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet. Das β-Jonondisulfit bleibt hierbei in Lsg., scheidet sich bei gröfseren Mengen als Ölschicht ab und liefert auch beim Eindampfen keine Kristalle. Das α-Jononsalz wird aus W. auskristallisiert, durch ein Alkali zers. und gibt dann chemisch reines α-Jonon von unvergleichlich feinerem Geruch, als ihn gewöhnliches Jonon hat. 1 kg W. löst 0,0935 g α-Jonon.

Durch Lösen von α-Jonon in Na-Disulfit bei Siedehitze entsteht die Verb. $C_{13}H_{21}O \cdot SO_3Na + 1^1/_2H_2O$, ll. in W. und h. A., unl. in Bzl., swl. in Essigäther, Aceton, aus W. in weifsen Blättchen, aus A. in monoklinen Rhomben. In dieser Verb. ist die Ketongruppe frei. Das Oxim dieses α-Jonondisulfits ist in W. ll., nach Zusatz von NaOH destilliert mit Wasserdämpfen anscheinend das freie Oxim des α-Jonons über. Bei der Lsg. des α-Jononoxims in Na-Disulfit entsteht nur das α-Jonondisulfit, nicht dessen Oxim. Das Semicarbazon, $C_{13}H_{21} \cdot SO_3Na : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus sd. A. feine weifse Nadeln, ll. in W., gibt mit Ätznatron anscheinend das freie Semicarbazon des α-Jonons, nicht α-Jonon selbst. Verd. H_2SO_4 fällt aus wss. Lsg. die freie S., weifse Blättchen, F. 203° unter Zers. Das Phenylhydrazon, B. 3 g Phenylhydrazin zu 10 g α-Jononnatriumdisulfit und Ausfällung mit NaCl, gibt mit NaOH anscheinend das freie Phenylhydrazon des α-Jonons. Das α-Jononphenylhydrazon löst sich beim Kochen mit Na-Disulfit nicht.

Dampft man im Vakuum bei 30—35° eine Lsg. von 32,3 g des obigen α-Jononnatriumdisulfits mit 9,8 g 50%ig. H_2SO_4 ab, so ist der Rückstand unl. in Bzl., l. in Essigäther. Die Lösung gibt einen sirupösen Rückstand D_{15}. 1,21, von stark s. Rk. und ist ein Zwischenprod., gibt mit Soda das wasserfreie Salz $C_{13}H_{21}O \cdot SO_3Na$, swl. in Essigäther, durchsichtige reguläre Kristalle. Auch das Kalisalz ist wasserfrei. Dampft man 32,3 g α-Jononnatriumdisulfit in 100 ccm W. gel. mit 5,4 g 90%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne, oder erhitzt man das Salz mit einer fünffachen Menge 50%ig. H_2SO_4 kurze Zeit auf 60°, so entsteht eine dritte sehr beständige S. $C_{13}H_{21}O \cdot SO_3H + 3H_2O$, ll. in A., Ä., Essigäther, W., l. in w. Bzl., F. unter Zers. bei 80—88°. Mit NaOH entsteht nicht α-Jonon, sondern nur das Salz $C_{13}H_{21}O \cdot SO_3Na + 3H_2O$ durch konz. H_2SO_4 wird SO_2 ausgetrieben unter B. eines noch nicht untersuchten Öles. Dieses Na-Salz bildet sich auch direkt aus dem erst erhaltenen Salze mit $1^1/_2$ H_2O durch gemäßigte Einw. von H_2SO_4 oder Kochen der alkoh. Lsg. mit Bromäthyl oder Erhitzen der alkoh. Lsg. im geschlossenen Rohr mit einem Tropfen H_2SO_4. Es ist ll. in Essigäther, Aceton, Bzl.; das Semicarbazon $C_{13}H_{21}SO_3Na : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + 3H_2O$ aus Essigäther weiße Nadeln. Das Oxim und Phenylhydrazon konnten nicht erhalten werden. Das Salz $C_{13}H_{21}O \cdot SO_3K + 3H_2O$ kristallisiert in weißen Blättchen.

β-Jononnatriumdisulfit, $C_{13}H_{21}O \cdot SO_3Na + 2H_2O$. B. durch Lösen von β-Jonon in sd. Na-Disulfitlsg., hat die Eigenschaft, in der Kälte löslicher zu sein, als in der Wärme, scheidet sich auf Zusatz von NaCl als Öl aus, D_{15}. 1,200, das man w. abhebt, kristallisiert aus der konz. wss. Lösung aus, ll. in Essigäther, Aceton, Bzl., wodurch eine neue Trennungsweise von α-Jonon gegeben ist. Das Semicarbazon, $C_{13}H_{21}SO_3Na : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + 4H_2O$, kleine glänzende Täfelchen, swl. in Essigäther und A., l. in w. W. Das Oxim scheidet sich auf NaCl-Zusatz als Öl ab. β-Jononcalciumdisulfit, $(C_{13}H_{21}O \cdot SO_3)_2Ca + 4H_2O$, ist viel weniger l. als das Na-Salz, wird durch Umsetzung dieses mit $CaCl_2$ erhalten, gibt mit Soda quantitativ β-Jonon.

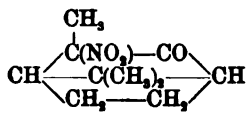
Mit Hilfe des Na-Disulfits hat Vf. chemisch reines farbloses α- und β-Jonon dargestellt. α-Jonon hatte D_{15}. 0,9338, D_{20}. 0,9301, Refraktion bei 16,5° 1,50048, bei 17,2° 1,50001, Kp_{12}. 127,6°, Kp_{13}. 131,1°, Kp_{14}. 131,8°, Kp_{16}. 134,3°. Das β-Jonon hat D_{15}. 0,9488, D_{20}. 0,9442, Refraktion bei 16,8° 1,52070, bei 17,5° 1,52008, Kp_{12}. 134,6, Kp_{13}. 136,8, Kp_{14}. 137,9, Kp_{16}. 140,4°. Kocht man β-Jonon mit p-Bromphenylhydrazin in Eg. eine Stunde lang, so bildet sich statt des gewöhnlichen p-Bromphenylhydrazons, F. 116°, ein isomeres, F. 166—167°, das zum Nachweis des β-Jonons dienen kann, da das p-Bromphenylhydrazon des α-Jonons unter gleichen Verhältnissen seinen F. unverändert beibehält. TIEMANN hat (Ber. Deutsch. chem. Ges. **28**. 1756; C. **95**. II. 494) das Isomere, F. 165°, bereits beobachtet, ohne es richtig zu deuten. Auch das β-Jononphenylhydrazon verwandelt sich durch Kochen mit Eg. in einen schwerer l. Körper aus Methylalkohol, F. 121°.

α-Jononthiosemicarbazon, $C_{13}H_{20} : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. B. durch 10 Minuten langes Kochen von 1 g α-Jonon in 5 ccm Eg. mit 0,6 g Thiosemicarbazid, aus A., F. 121°, ll. in Bzl. Bei Zers. durch Phtalsäure im Dampfstrome wird α-Jonon langsam, aber quantitativ zurückerhalten. β-Jononthiosemicarbazon. B. durch $^1/_4$stündiges Kochen von 1 g β-Jonon in 20 ccm 70%ig. A. mit 0,7 g Thiosemicarbazid, kristallisiert sehr gut, aus verd. A., F. 158°, ll. in Bzl. und A., zers. sich durch Phtalsäure sehr schnell. *Ironthiosemicarbazon*, $C_{13}H_{20} : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, hat nach mehrfachem Umkristallisieren aus Bzl. + PAe. F. 181°.

Gegenüber dem Ausgangsjonon ist der Geruch der chemisch reinen Jonone sehr erheblich feiner. Das α-Jonon riecht zarter, aber gleichzeitig durchdringender, es erinnert mehr an Iris, während β-Jonon mehr den richtigen Veilchengeruch hat. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 422—35. 1/11. [15/9.] 1903. 510—12. 13/12. 1903. Genf.) WOY.

de Laire & Co., *Chemisch reines α- und β-Jonon.* Veranlaſst durch die Mitteilung von CHUIT (s. vorstehendes Ref.) besprechen Vff. einige patentrechtlichen, die verschiedenen Jononpatente betreffenden Fragen. Die von CHUIT angegebene Methode zur *Trennung von α- und β-Jonon* ist nicht genauer als das von TIEMANN empfohlene Verf.: Auskristallisation der α-Jononnatriumdisulfitverb. durch Abkühlen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 471—73. 29/11. 1903.) HESSE.

M. Konowalow, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf cyklische Ketone.* I. *Einwirkung von Salpetersäure auf die Ketone $C_{10}H_{16}O$ der Terpenreihe.* Frühere Arbeiten über die Nitrierung des Menthons (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 409; C. **95**. II. 1160) Kampfers und Thujons zeigten, daſs hierbei kein Zerfall eintritt. — *Fenchon* vom Kp. 190—195° wurde behufs Reinigung der systematischen Bearbeitung mit HNO_3 (D. 1,075, 1,12 und 1,4) unterworfen. Für das derart gereinigt Fenchon stimmen die Angaben von WALLACH. Nitrierungsversa. wurden mit HNO_3 der D. 1,075 u. 1,1 bei 120—130° in zugeschmolzenen Röhren angestellt. Es wurden dabei zwei Nitroprodd. in geringer Ausbeute erhalten, während das zurückbleibende Fenchon die früheren physikalischen Konstanten beibehielt. Das eine Nitroprod. ist in Alkali l.; lange Nadeln; F. 86—87°. Die Rkk. weisen auf ein *sekundäres Nitrofenchon*, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$. Mit HCl und Sn wird die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert. — Das zweite Nitroprod. ist in Alkali unl. Es bildet perlmutterglänzende Schuppen vom F. 96,5—97,5°. Seinem Verhalten nach ist es ein *tertiäres Nitrofenchon*, dem wahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt.



Mit Sn und HCl erhält man neben sehr wenig Amidoverbindung das entsprechende *Oxyfenchon*, $C_{10}H_{18}(OH)O$; D^{25}_4. 1,0071; n_D^{25} = 1,4636; in Ä. ll., in W. wl. Obgleich die B. des letzteren auf einen Salpetrigsäureester als Ausgangsmaterial weist, so sind auch die Fälle sehr zahlreich, daſs bei der Reduktion zweifelloser Nitroverbb. stickstofffreie Prodd. entstehen.

Beim Nitrieren von *Pulegon* — die HNO_3 der D. 1,036—1,075 reagierte bei 80° — wurden in Alkali l. und unl. Prodd. erhalten. Nur die letzteren sind bislang näher untersucht worden. Zunächst wurde eine *Verbindung*, $C_{10}H_{15}NO_2O$, vom F. 123° (nur zufällig erhalten) isoliert, welche beim Reduzieren in die entsprechende Amidoverb. übergeht. Weiter entstehen drei Verbb. der Formel $C_{10}H_{16}(NO_2)_2O$ von den FF. 84—86°, 96—98° u. 64—72°. Die Verb. vom F. 84—86° entsteht auch bei der Einw. von Stickstoffperoxyd auf Pulegon in PAe. — *Dihydrocaron* u. *Carvenon* reagieren ebenfalls leicht mit HNO_3 der D. 1,075 bei 80°, bezw. 85—90°; es entstehen Nitroprodd.; die nicht in Rk. getretene Substanz ist in dem einen Falle Dihydrocaron, im zweiten Carvenon geblieben. Eine Isomerisation findet dabei nicht statt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 953—62. 13/12. [10/10.] 1903. Kiew. Lab. d. Polyt.) LUTZ.

J. Minguin, *Stereoisomerie bei den Estern der substituierten Kampfocarbonsäuren und der Methylhomokampfersäure. Äthylkampfocarbonsäure.* Bei der Methylierung des Kampfocarbonsäuremethylesters entsteht bekanntlich α-Methylkampfocarbonsäuremethylester, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot COOCH_3\\ CO\end{matrix}$, F. 85°, $[\alpha]_D$ = +17,25° (in A.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 1369; C. **91**. II. 303). Wie Vf. fand, bildet sich hierbei gleichzeitig der stereoisomere *β-Methylkampfocarbonsäuremethylester*, Kp_{12}. 135—140°, $[\alpha]_D$ = +75° (in A.), beständig gegen HCl, liefert bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge bei 180° den gleichen Methylkampfer wie die α-Verb. Läſst man Jodäthyl in Ggw. von Na-Methylat auf Kampfocarbonsäuremethylester einwirken, so

erhält man eine Fl. vom Kp_{10}. 162°, die beim Stehen Kristalle von *α-Äthylkampfocarbonsäuremethylester*, F. 60°, $[\alpha]_D = +58°$ (in A.), l. in den gewönlichen Lösungsmitteln, ausscheidet. Die zurückbleibende Fl. ist der *β-Äthylkampfcarbonsäuremethylester*, Kp. annähernd der des Gemisches, $[\alpha]_D = +87{,}8°$ (in A.). Beide Stereoisomeren liefern bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge bei 220° Äthylkampfer und Äthylkampfocarbonsäure. — Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Methylcyankampfer entsteht α-Methylhomokampfersäure, $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, F. 178—180°, $[\alpha]_D = +26{,}31°$ (in A.) (HALLER u. MINGUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 690; C. **94**. I. 867). Beim Verseifen des Methylkampfocarbonsäuremethylesters im Rohr bei 200° bildet sich neben Methylkampfer das Na-Salz einer S. vom F. 143° und $[\alpha]_D = +38{,}12°$ (in A.), die Vf. trotz der geringen Differenz im F. als identisch mit der *β-Methylhomokampfersäure* von ROCHUSSEN hält. — Der Vers., durch Verseifen des Äthylkampfocarbonsäuremethylesters bei 200° ebenfalls zur β-Äthylhomokampfersäure zu gelangen, hatte keinen Erfolg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1067—69. [14/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

W. Urban, *Über die Darstellung von Löffelkrautöl und -spiritus aus dem Samen von Cochlearia officinalis*. Vf. ermittelte den Gehalt des frischen Löffelkrautsamens an äth. Öl nach dem Verf. von GADAMER (Arch. der Pharm. **237**. 372; C. **99**. II. 457) zu 0,485—0,492% und konstatierte, daſs dieses Öl aus *d-Butylthioharnstoff* besteht, also mit dem d-Butylsenföl des Krautes von Cochlearia officinalis identisch ist. Es läſst sich daher für die Darst. des Spiritus Cochleariae das Kraut sehr gut durch den Samen ersetzen. Bei einem Butylsenfölgehalt von 0,49% sind unter Einhaltung der Vorschrift des D. A. B. 200 g Löffelkrautsamen, 50 g weiſses Senfmehl, 3 kg W. und 1,125 kg 90%ig. A. zu verwenden. — Die Verss., das Glucosid von Cochlearia officinalis in analoger Weise wie das Sinigrin des schwarzen Senfs darzustellen, blieben wegen der auſserordentlich groſsen Zersetzlichkeit der Ag-Verb. erfolglos. (Arch. der Pharm. **241**. 691—95. 15/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

James F. Norris und **W. C. Twieg**, *Die Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorbenzol mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion*. NORRIS und GREEN (Amer. Chem. J. **26**. 492; C. **1902**. I. 463) haben gezeigt, daſs bei der Einw. von CCl_4 und $AlCl_3$ auf Chlorbenzol nicht wie beim Benzol 3 Cl-Atome des CCl_4, sondern nur 2 substituiert werden. Weitere Unterss. über diesen Gegenstand haben ergeben, daſs das bei vermindertem Druck konstant siedende Reaktionsprod. nicht nur *4,4'-Dichlorbenzophenonchlorid*, sondern ein Gemisch desselben mit einer isomeren Verb. ist, die wahrscheinlich das *2,4'-Dichlorbenzophenonchlorid* darstellt. Die Ketonchloride selbst konnten nicht getrennt werden, wohl aber die entsprechenden Ketone, die bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die Ketonchloride gebildet werden. Die Di-p-verb. ist in k. A. u. k. Lg. schwer, die o-p-Verb. ll. Daſs die dem Di-p-keton isomere Verb. das o-p-Keton darstellt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs bei der Kondensation von o-Chlorbenzoylchlorid mit Chlorbenzol ein mit dem isomeren Keton identisches Prod. erhalten wird. Die von NORRIS u. GREEN (l. c.) bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf 4,4'-Dichlorbenzophenonchlorid als Nebenprod. erhaltene Verb., F. 66—68°, ist das *2,4'-Dichlorbenzophenon*. Aus den in Lg. oder A. l. Anteilen des Ketongemisches wird bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels neben den Kristallen des 2,4'-Dichlorbenzophenons ein Öl erhalten, das wahrscheinlich ein drittes Isomeres, das 2,2'-Dichlorbenzophenon, darstellt. In reinem Zustande konnte dasselbe nicht erhalten werden, da es nicht destillierbar ist.

Experimentelles. Aus 60 g CCl_4, 84 g Chlorbenzol u. 120 g $AlCl_3$ wurden 80 g des Chloridgemisches, Kp_{28}. 232—233°, erhalten. 40 g des Chloridgemisches wurden durch Schütteln mit konz. H_2SO_4 in die Ketone übergeführt u. das Gemisch

in W. gegossen. Die ausgeschiedenen Ketone wurden durch Erwärmen mit Lg. getrennt, wobei 18 g reines 4,4'-Dichlorbenzophenon zurückblieben. Aus der Lsg. konnten 13 g *2,4'-Dichlorbenzophenon* isoliert werden. Gedrungene, farblose Prismen (aus A.), F. 66,5—67°. Kp_{22}. 214—215°. Bei der Darst. aus o-Chlorbenzoylchlorid (Kp. 228°) wurden aus 6,5 g Chlorid, 4,5 g Chlorbenzol und 5 g $AlCl_3$ in 100 ccm CS_2 4,35 g kristallinisches Keton u. als Nebenprod. ein rotes Öl erhalten, das mit dem aus CCl_4 erhaltenen öligen Keton identisch zu sein scheint. — *2,4'-Dichlorbenzophenonchlorid*, $(C_6H_4Cl)_2CCl_2$, wurde durch Einw. von PCl_5 auf das Keton dargestellt. Farbloses, in einer Kältemischung nicht erstarrendes Öl, Kp_{22}. 223°. L. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Kann leicht in das Keton zurückverwandelt werden. — *4,4'-Dichlorbenzophenonchlorid*, wurde analog aus dem entsprechenden Keton dargestellt. Kp_{18}. 223°. Das ölige Destillat erstarrt zu einer M. aus gedrungenen, prismatischen Kristallen, F. 52—53°. Ll. in Lg. Wird durch verd. A. oder konz. H_2SO_4 leicht in 4,4'-Dichlorbenzophenon zurückverwandelt. — *2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenonchlorid*, $(C_6H_3Cl_2)_2CCl_2$ (vgl. Norris u. Green, l. c.), wird in bester Ausbeute (18 g) erhalten, wenn 10 g CCl_4, 20 g p-Dichlorbenzol, 50 ccm CS_2 u. 20 g gepulvertes $AlCl_3$ 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt werden. Grofse, glänzende, farblose Kristalle (aus CS_2). (Amer. Chem. J. **30**. 392—99. November. [10/7.] 1903. Chem. Lab. of the Massachusetts Institute of Technology.) Alexander.

R. Delange, *Umwandlung des Benzophenons in Triphenylcarbinol.* Benzophenon spaltet sich nach Chancel (Liebigs Ann. **72**. 279) beim Erhitzen mit Kalikalk in Bzl. und Benzoesäure: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + KOH = C_6H_5 \cdot COOK + C_6H_6$. Ersetzt man jedoch den Kalikalk durch trocknes, fein gepulvertes KOH und erhitzt 20 Stdn. lang ein Gemisch aus je 100 g Benzophenon u. KOH im Ölbade auf 170°, so erhält man neben 15—16 g Bzl. und 45 g Benzoesäure 25 g Triphenylcarbinol, F. 159°, Kp_{16}. 220°, Kp. gegen 365°, l. in H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe.

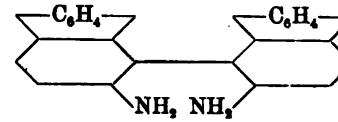
$$3C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 3KOH = (C_6H_5)_3COH + 2C_6H_5COOK + C_6H_6 + KOH.$$

Wahrscheinlich entsteht bei der Einw. des KOH auf das Benzophenon zunächst die Verb. $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot OK$, die sich einerseits in Bzl. u. Benzoesäure spaltet, andererseits mit einem zweiten Mol. unter Austrit von W. u. B. von Benzoesäure u. Triphenylcarbinol reagiert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1131—32. 5/12. 1903.) Düsterbehn.

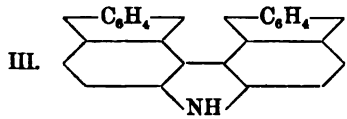
Jacob Meisenheimer u. **Klaus Witte**, *Reduktion von 2-Nitronaphtalin.* Nach Wacker (Liebigs Ann. **317**. 375; **321**. 61; C. **1901**. II. 682; **1902**. I. 935) führt die Reduktion des 1-Nitronaphtalins in neutraler und saurer Lsg. zu normalen Prodd., verläuft aber in alkal. Fl. sehr wenig glatt. — Das 2-Nitronaphtalin haben Lellmann und Remy (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 236) mit Zink + Eg. zum 2-Naphtylamin reduziert; kocht man dagegen eine alkoh., mit wss. NaOH versetzte Lsg. des Nitrokörpers einige Zeit mit Zinkstaub und leitet in das Filtrat Luft ein, so färbt es sich schnell rot und scheidet ziegelrote Blättchen ab. Dieser Nd. ist ein Gemenge der 3 Verbb. $C_{20}H_{12}N_2$, $C_{20}H_{14}N_2$ u. $C_{20}H_{16}N_2$, die durch fraktionierte Kristallisation nur schwer, leicht dagegen mittels konz. HCl zu trennen sind. Hierbei bleibt die als 2,2-Azonaphtalin erkannte Verb. $C_{20}H_{14}N_2$ ungel.; aus dem Filtrat fällt W. die Verb. $C_{20}H_{12}N_2$ (= 1,1-Dinaphto-2,2-o-diazin), während NH_3 aus der letzten Mutterlauge die Verb. $C_{20}H_{16}N_2$ (= 2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl) abscheidet. — Der Azokörper liefert mit konz. HCl ein unbeständiges violettes Chlorhydrat u. geht bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub + NaOH in 2,2-Hydrazonaphtalin (I.) über. Letzteres ist sehr leicht oxydabel u. erleidet mit SS. die „Benzidinumlagerung", welche hier, da die p-Stellung besetzt ist, zum 2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl (II.) führt. Das Chlor-

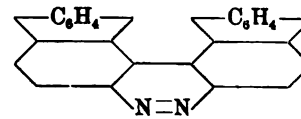
hydrat dieser ziemlich starken zweisäurigen Base zerfällt oberhalb seines F. in HCl, NH_4Cl und das dem Carbazol entsprechende 1,1-Dinaphto-2,2-imin (III.), welches

I.

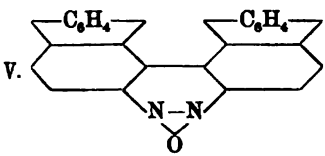
II. 

von WALDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2174) bereits aus 2,2-Dioxy-1,1-dinaphtyl u. Chlorzinkammoniak dargestellt worden ist. — Ähnlich wie beim Hydrazobenzol, tritt die Umwandlung von I. in II. auch mit Eg. ein; sie läßt sich aber merkwürdigerweise auch durch Erwärmen mit NaOH bewirken (erster Fall einer „Benzidinumlagerung" in alkal. Fl.!). Infolge dessen findet sich die Naphtidinbase II. unter den alkal. Reduktionsprodd. des 2-Nitronaphtalins, u. sie bildet sich ferner, an Stelle der Hydrazoverb., wenn man das 2-Azonaphtalin längere Zeit mit Zinkstaub u. Alkali in Berührung läßt oder mit Zinkstaub + Eg. reduziert. Auf letzterem Wege ist die Verb. bereits von HANTZSCH u. SCHMIEDEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 82; C. **97**. I. 378) gewonnen, aber irrtümlicherweise für 2,2-Hydrazonaphtalin gehalten worden. — Die schon in verdünnten Säuren l. Verb. $C_{20}H_{12}N_2$ ist das 1,1-Dinaphto-2,2-o-diazin (IV.), ein Homologes des Dibenz-o-diazins von TÄUBER

III. 

IV. 

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3084). Von Zinkstaub + NaOH wird dieser Körper nicht angegriffen, von Zinkstaub + Eg. dagegen allmählich zu 2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl reduziert; $SnCl_2$ fällt aus der Lsg. in konz. HCl einen orangeroten Nd., vermutlich eine chinhydronartige Verb.; bei längerer Einw. bildet sich eine farblose Substanz, vermutlich ein Dihydroderivat von IV., die sich schon beim Umkristallisieren zum Azin reoxydiert. — Neben den oben erwähnten drei Körpern liefert die Reduktion des 2-Nitronaphtalins mit Zinkstaub + NaOH stets reichliche Mengen 2-Naphtylamin, das auch beim Arbeiten in neutraler Lsg. entsteht. Das 2-Nitronaphtalin zeigt hierin ein dem 9-Nitroanthracen ähnliches und vom Nitrobenzol recht verschiedenes Verhalten. — Die Reduktion des 2-Nitronaphtalins mit Zinnoxydulnatrium in alkoh.-wss. Lsg. ergibt zwei mit Ä. trennbare Verbb. $C_{20}H_{12}N_2O$ und $C_{20}H_{14}N_2O$, die bei weiterer Reduktion in 1,1-Dinaphto-2,2-o-diazin, bezw. in 2,2-Azonaphtalin übergehen; erstere ist mithin das 1,1-Dinaphto-2,2-o-diazinoxyd (V.), letztere das 2,2-Azoxynaphtalin.

V. 

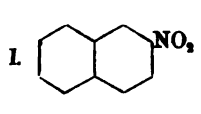
Während SANDMEYERS Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1496) zur *Darst. von 2-Nitronaphtalin* nur 7—8% der theoretischen Menge ergibt, erhält man bei folgender Arbeitsmethode 30—35% der Theorie: 105 g techn. β-Naphtylamin werden in eine sd. Mischung von 350 ccm HNO_3 der D. 1,4 mit $3^1/_2$ l W. eingetragen; die rasch auf 0° abgekühlte Lsg. scheidet dann das Nitrat der Base sehr fein verteilt aus. Nach Zugabe von 360 g Na-Nitrit, gel. in 1 l W., wird die fast klare Lsg. zu dem k., aus 750 g Cu-Sulfat dargestellten Kupferoxydulgemisch hinzugegeben und nach 2-tägigem Stehen mit Dampf destilliert. Gleichzeitig entstandenes Naphtalin wird aus dem Rohprod. durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder Fraktionieren im Vakuum entfernt; das 2-Nitronaphtalin zeigt hierbei den Kp_{15}. 160—170°. — Zur Reduktion wurden 10 g Nitrokörper mit 100 ccm A.,

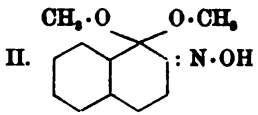
80 ccm 12%ig. NaOH und 100 g Zinkstaub ½ Stde. im Sieden erhalten; als in das fast farblose, gekühlte Filtrat Luft eingeleitet wurde, schieden sich ca. 5 g gelbroter Blättchen ab. 15 g derselben wurden mit wenig verd. HCl angerieben und dann 10 Min. mit 300 ccm konz. HCl gekocht. Ungel. bleiben hierbei 8—8,5 g *2,2-Azonaphtalin*; das (eventuell durch Ausfällen mit verd. HCl gereinigte) Filtrat liefert auf Zusatz von viel W. 4,5 g 1,1-Dinaphto-2,2-o-diazin, während NH_3 aus der Mutterlauge 2 g 2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl fällt. — Verd. man das Filtrat von den orangeroten Blättchen stark mit W., so bleibt etwas *β-Naphtylamin* in Lsg.; der mit W. ausgekochte Nd. (10—11 g aus 30 g Nitronaphtalin) wird mit verd. HCl erwärmt; ungel. bleibt hierbei etwas 1,1-Dinaphto-2,2-o-diazin nebst sehr kleinen Mengen 2,2-Azonaphtalin; aus dem Filtrat fällt NH_3 reichliche Quantitäten 2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl. — 2,2-Azonaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2$. Leuchtend rote, goldglänzende Blättchen aus Bzl.; F. 208°; zl. in Bzl., Chlf.; swl. in AA., Ä.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — Wird von Zinkstaub + Eg. zu *2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl* (II.) reduziert. Nadeln aus A., bezw. Bzl. + Lg.; F. 191°; mit blauer Fluoreszenz zwl. in AA.; unl. in W.; ll. in verd. HCl. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Nadeln aus HCl; liefert bei 5 Min. langem Erhitzen auf 240—250°, neben HCl und NH_4Cl, *1,1-Dinaphto-2,2-imin* (III.). Prismen aus A.; F. 157°; sll., außer in Wasser und Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blutrot, nach Zusatz von HNO_2 braun. — Pikrat. Schwarze, stahlblau glänzende Nadeln aus Bzl., F. 217°. — Das *2,2-Hydrazonaphtalin* (I.) wurde durch 2—3 Minuten dauerndes Kochen einer alkoholisch-alkalisch Lsg. die Azoverbindung mit Zinkstaub und Hineinfiltrieren der Lösung unter Luftabschluß in W. gewonnen. Etwas rötliche Blättchen aus wenig Bzl.; F. 140—141°; ll., außer in Lg.; oxydiert sich sehr rasch zur Azoverb.; wird von sauren, wie auch von alkal. Agenzien, z. B. durch 3—4-sdg. Kochen mit A. + verd. NaOH, zu 2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl umgelagert. — *1,1-Dinaphto-2,2-o-diazin* (IV.). Gelbe Nadeln aus Bzl. oder A.; F. 267—268°; mit grüner Fluoreszenz in organ. Solvenzien wl.; ll. in konz. HCl mit roter Farbe. — Chlorhydrat. Rote, im Vakuum HCl verlierende Nadeln. — Pt-Salz, $2C_{20}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbrote Nadeln; Lsg. in h., verd. HCl gelb. — Von Zinkstaub + NaOH wird das Diazin nicht angegriffen, dagegen von Zinkstaub + Eg. zum 2,2-Diamino-1,1-dinaphtyl reduziert; mit $SnCl_2$ + HCl wird ein orangerotes, chinhydronartiges Prod. erhalten.

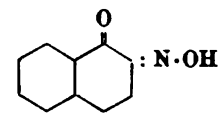
Läßt man 10 g 2-Nitronaphtalin, gel. in 1200 ccm A. + 400 ccm W., in eine auf 400 ccm verd. Lsg. von 26 g Zinnchlorür in überschüssiger NaOH eintropfen, so bildet sich ein aus etwa gleichen Teilen *2,2-Azoxynaphtalin*, $C_{20}H_{14}N_2O$, und *1,1-Dinaphto-2,2-o-diazinoxyd* (V.) bestehender Nd. Das in k. Ä. ll. Azoxynaphtalin wird aus A. oder Eg. in gelbroten Nädelchen erhalten, die bei 167—168° zu einer tief roten Fl. schmelzen; ll. in k. Bzl., Chlf., sd. Eg.; wl. in AA., Ä.; wird von Zinkstaub in alkoh.-alkal. Fl. zu 2,2-Azonaphtalin reduziert. — Die in Ä. unl. Verb. V. kristallisiert aus Eg. oder A. in zwl., hellgelben Nadeln; F. 247—248° unter Zers.; liefert mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lsg. 1,1-Dinaphtyl-2,2-o-diazin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4153—64. 12/12. [23/11.*] 1903. Berlin. Chem. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) STELZNER.

Jacob Meisenheimer und **Klaus Witte**, *Über die Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphtalin.* Nach früheren Beobachtungen MEISENHEIMERS (LIEBIGS Ann. **323**. 205; C. **1902**. II. 800) verwandelt sich 9-Nitroanthracen beim Behandeln mit methylalkoh. Kali in eine alkalil. Substanz, die von Mineralsäuren in Anthrachinonoxim übergeführt wird. Eine ähnliche Umsetzung gelingt weder beim Nitrobenzol, noch beim 1-Nitronaphtalin, wohl aber beim 2-Nitronaphtalin (I.), tritt jedoch hier erst in mäßiger Wärme ein. Aus diesem Grunde ist das erste, durch Anlagerung von $KOCH_3$ an die Nitroverb. hervorgehende Prod. nicht faßbar.

Fällt man die alkal. Fl. mit CO_2, so scheidet sich das *β*-Naphtochinon-2-oximdimethylacetal (II.) ab, das von Mineralsäuren leicht in das *β*-Naphtochinon-2-oxim (2-Nitroso-1-naphtol) (III.) übergeführt wird; letzteres gewinnt man daher direkt, wenn man die alkal. Lsg. mit verd. H_2SO_4 ansäuert. — Die Ausbeute an Oxim ist hier geringer (nur etwa 75%), als beim Nitroanthracen, da gleichzeitig alkaliunl. Stoffe (s. u.) entstehen. — Zur Gewinnung des *β-Naphtochinon-2-oxims* (III.) erhitzt







man 20 g 2-Nitronaphtalin mit 200 ccm mindestens 27%ig. methylalkoh. Kali 4 bis 5 Stdn. unter Turbinieren auf 55°, gießt in W., filtriert von den auskristallisierten braunen Nadeln ab und fällt mit verd. H_2SO_4. Ausbeute 14—15 g. Das über das Na-Salz gereinigte Oxim scheidet sich aus W. in goldgelben Nadeln ab, die wie ein aus 2-Oxy-1-naphtoesäure dargestelltes Vergleichspräparat bei 162—164° unter Zers. schm.; ll. in h. organischen Solvenzien; zers. sich bei längerem Kochen mit W. oder methylalkoh. Kali; Lsg. in konz. H_2SO_4 blutrot. — Aus dem Ag-Salz wurde mit Jodmethyl der *β-Naphtochinon-2-oximmethyläther*, $C_{10}H_6(:O)(:N\cdot OCH_3)$ (gelbe Prismen; F. 93°), erhalten; bei der Einw. von HNO_3 entstanden *2-Nitro-1-naphtol* (F. 128°), bezw. *2,4-Dinitro-1-naphtol* (F. 138°). — *Benzoylderivat des Oxims*, $C_{17}H_{11}O_3N$. Tiefgelbe, dicke Nadeln aus Essigester, die sich bei 180° bräunen und bei 189—190° unter Zers. schm.; sl. in Eg., Chlf.; schwerer l. in CS_2, k. Bzl.; swl. in A., Ä.; wird bei längerem Kochen mit A. unter Grünfärbung zers. — *β-Naphtochinon-2-oxim-p-nitrobenzyläther*, $C_{17}H_{12}O_4N_2$; aus dem Ag-Salz des Oxims u. p-Nitrobenzyljodid in Ä.; gelbe Nadeln aus A.; F. 199°; ll. in Chlf., Eg., schwerer in Bzl., A.; swl. in CS_2, Ä. — *β-Naphtochinon-2-oximdimethylacetal* (II.) wird aus der alkal. Fl. durch CO_2 als gelbbrauner Nd. (12—15 g aus 20 g 2-Nitronaphtalin) gefällt. Rautenförmige Tafeln aus Bzl.; F. 126° unter Grünfärbung und Zers.; ll., außer in Lg.; aus der alkoh. Lsg. fällt auf Zusatz eines Tropfens Mineralsäure *β*-Naphtochinon-2-oxim aus; das K-Salz des letzteren (rote Nadeln) entsteht bei mehrtägiger Einw. von k. methylalkoh. Kali auf das Acetal. — Der aus dem hellgelben Ag-Salz und CH_3J erhältliche *Methyläther* ist flüssig. — Wird das Ag-Salz in Ä. ½ Stde. mit $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2J$ erwärmt, so liefert es den *β-Naphtochinon-2-oximdimethylacetal-p-nitrobenzyläther*, $C_{10}H_6(OCH_3)_2(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$; Blättchen aus Methylalkohol, F. 97—98°; ll.; wird von verd. SS. leicht zum entsprechenden Chinonoximderivat verseift. — Auch das *Benzoylderivat* des Acetaloxims, $C_{19}H_{17}O_4N$ (Nadeln aus Methylalkohol; F. 109—110°; ll.) erleidet mit SS. leicht eine analoge Veränderung.

Die alkaliunl. Nebenprodd. der Einw. von methylalkoh. Kali auf 2-Nitronaphtalin scheiden sich als braune, gegen 215° unter Zers. schm. M. (13 g aus 40 g Nitrokörper) ab. — Beim Auskochen mit etwa dem 100fachen Gewicht Eg. bleiben 8,5 g einer wl. Verb. zurück, die vielleicht ein schwer brennbares Gemisch von asymm. 1,2-Naphtazin mit einem O-haltigen Prod. ist. Gelbrote Nadeln aus Eg., Bzl. oder Xylol; F. 243° unter Aufschäumen; wl.; bildet mit HCl ein unbeständiges rotes Chlorhydrat; Lsg. in konz. H_2SO_4 tief blau, auf Zusatz von wenig W. rot. — Die bei 243° schm. Substanz entsteht auch, neben *β*-Naphtochinon-2-oximkalium, bei 7½stdg. Erwärmen von 15 g *β*-Naphtochinon-2-oximdimethylacetal mit 150 ccm konz. methylalkoh. Kali auf 55°; durch Destillieren über Eisenfeile oder Reduzieren mit $SnCl_2$ + HCl geht sie in *asymm. 1,2-Naphtazin*, $C_{20}H_{12}N_2$, über. Leuchtend gelbe Nadeln aus Bzl. oder Eg.; F. 275°; swl.; die Lsgg. fluoreszieren grün; Lsg. in konz. H_2SO_4 tief blau. — Die Eg.-Mutterlauge des bei 243° schm. Körpers enthält die im voranstehenden Ref. beschriebenen Verbb. *1,1-Dinaphto-2,2-o-diazinoxyd*

und *2,2-Azoxynaphtalin* in geringer Menge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4164—74. 12/11. [23/11.*] 1903. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.) STELZNER.

A. Angeli, F. Angelico u. F. Scurti, *Untersuchungen über einige Hydroxamsäuren.* (Kurzes Referat nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 555; C. **1902**. II. 691). Experimenteller Teil. *α-Naphtalinsulfohydroxamsäure*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2NHOH$. B. Zu einer Lsg. von 8,4 g Na in 120 ccm absol. A. fügt man allmählich unter Schütteln eine w. Lsg. von 26 g Hydroxylaminchlorhydrat in 9 ccm W. und alsdann zur filtrierten Lsg. nach Zusatz von weiteren 120 ccm A. die ber. Menge des Chlorids der α-Naphtalinsulfosäure. Aus W. farblose Blättchen, F. 153° unter Zers. Eine wss. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen von der S. und von Benzaldehyd ergab nach Behandlung mit einer wss. KOH-Lsg., Verjagen des A. und Neutralisieren der Essigsäure mit überschüssiger Kupferacetatlsg. einen hellblauen Nd., der mit verd. H_2SO_4 die *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5C(NOH)OH$, lieferte. In analoger Weise bildete die Naphtalinsulfohydroxamsäure mit Piperonal bei Ggw. von Alkali die *Piperonylhydroxamsäure*, $(CH_2O_2)C_6H_3C(NOH)OH$, F. 169°, und die *β-Naphtalinsulfinsäure*, F. 103°, identifiziert durch ihr Ag-Salz, $C_{10}H_7O_2SAg$. Die B. der β-S. aus der α-S. ist wahrscheinlich auf eine Wanderung des SO_2-Restes während der Einw. des Alkalis zurückzuführen. Bei kurzem Kochen der α-Naphtalinsulfohydroxamsäure wurde a) mit 50—80%ig. H_2SO_4 auf 100—110° aus dem dabei entstehenden Hydroxylamin auf Zusatz von *Piperonal* das entsprechende *Oxim*, $(CH_2O_2) \cdot C_6H_3CH(NOH)$, u. b) mit Acetanhydrid das entsprechende *Diacetylprod.*, $C_{10}H_7SO_2 \cdot NO(COCH_3)_2$, aus Methylalkohol Kristalle, F. 104°, erhalten, das durch Alkali ebenfalls leicht in Nitroxyl — das wieder an Piperonal gebunden wurde — und β-Naphtalinsulfinsäure gespalten wird. Analog wie die α-Naphtalinsulfohydroxamsäure wurden noch dargestellt a) die *m-Bensoldisulfohydroxamsäure*, aus Bzl. farblose Kristalle, $C_6H_4(SO_2NHOH)_2 + {}^1/_2C_6H_6$, F. gegen 152°, b) die *Dinaphtalin-α-sulfohydroxamsäure*, $(C_{10}H_7SO_2)_2NOH$. B. Zu einer Lsg. von 2 Mol. α-Naphtalinsulfinsäure in wenig NaOH fügt man 1 Mol. $NaNO_2$ und dann auf einmal überschüssige verd. H_2SO_4. Aus Methylalkohol Kristalle, F. 102°, bei längerem Kochen mit CH_3OH sich zers. Diese S. lagert sich mit Alkali in die entsprechende *β-Säure*, F. 115°, um. c) Die *Dibenzolsulfohydroxamsäure*, $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, aus der noch nach der Spaltung mit H_2SO_4 das *Amid* $C_6H_5SO_2NH_2$, F. 153°, bereitet wurde, u. d) das *Trinaphtalinsulfohydroxylamin*, $(C_{10}H_7SO_2)_3NO$. B. aus Dinaphtalin-α-sulfohydroxamsäure durch etwa das Vierfache ihres Volumens an HNO_3, D. 1,18. Weifses Pulver, bei 270—280° sich bräunend und zu einer fast schwarzen Fl. schm. Durch sd. Alkali wird es zu einer harzartigen M., anscheinend einem Spaltungsprodukt der Naphtalinsulfinsäure, zersetzt. Analog verhält sich das *Tribenzolsulfohydroxylamin*. Durch SS. werden diese Verbb. alle in gleicher Weise unter B. von Hydroxylamin zers., das in Piperonaloxim übergeführt wurde. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 296—311. 12/12. 1903. [Juni 1902.] Palermo. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Albert Vesterberg, *Reten aus Abiëtinsäure.* Der KW-stoff $C_{18}H_{18}$ ist bekanntlich in einigen fossilen Coniferenharzen aufgefunden worden und entsteht auch bei der trockenen Dest. von Nadelhölzern. KELBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 2174; vgl. das DRP. 43802) erhielt ihn durch Erhitzen von Kolophonium, bezw. Harzöl mit Schwefel auf 200°. — Wahrscheinlich ist auch das sog. *Metanaphtalin* im wesentlichen mit Reten identisch. — Aus dem am besten definierten Bestandteil des Kolophoniums, der *Abiëtinsäure*, ist Reten ebenfalls zu gewinnen — eine Rk., welche vielleicht die Aufklärung der Konstitution der Coniferenharzsäuren und der mit ihnen verwandten Diterpene erleichtern wird. — Erhitzt man ein Gemisch von 50 g Abiëtinsäure mit 25 g Schwefel, so beginnt gegen 200° lebhafte H_2S-Entw.,

während gleichzeitig geringe Mengen widerlich riechender Öltropfen, sowie Spuren von W. und einer kristall. Substanz übergehen. Steigert man nach beendigter Gasentw. die Temperatur auf 250° und fraktioniert unter 20 mm Druck, so erhält man bei 260—270° 11—12 g einer Teertalg ähnlichen M. Dieselbe wird in Ä. gel., mit verd. NaOH durchgeschüttelt und dann mit wenig A. ausgekocht. So wurden 3,2 g reines *Reten* erhalten; perlmutterglänzende Blätter aus A.; F. 98—99°. — Pikrat. Orangegelbe Nadeln; F. 127°. — Das mit CrO_3 + Eg. dargestellte *Retenchinon* kristallisierte aus A. oder Chlf. fast immer in Blättern vom F. 198° (vgl. BAMBERGER, HOOKER, LIEBIGs Ann. **229**. 117). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4200 bis 4202. 12/12. [November.] 1903. Ultuna bei Upsala.) STELZNER.

Charles Lauth, *Beständige, sich von α-Aminoanthrachinon ableitende Azofarbstoffe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1132—35. 5/12. 1903. — C. **1903**. II. 1376). DÜSTERBEHN.

Felix Kaufler, *Über Azo- und Azomethinderivate des β-Aminoanthrachinons.* I. Über Azofarbstoffe des β-Aminoanthrachinons. Zur Darst. der *Diazoverb. des β-Aminoanthrachinons* verfährt der Vf. folgendermafsen: 5 g β-Aminoanthrachinon werden in 100 g Eg. suspendiert, zum Kochen erhitzt, darauf wird die $1^1/_2$—2-fache Menge konz. HCl zugefügt und weiter gekocht, bis die rote Farbe vollkommen in die graugelbe des Chlorhydrats umgeschlagen ist; man kocht noch 5—10 Minuten u. kühlt dann schnell ab, wobei der Kolbeninhalt zum Brei erstarrt. Nunmehr wird bei Zimmertemperatur Amylnitrit in einem Überschufs von 30% über die Theorie zugegeben, wodurch alles in Lsg. gebracht wird. Nach $^1/_2$ Stunde filtriert man, wäscht mit Eg., solange noch Diazoniumsalz im Filtrat nachweisbar, und versetzt das Filtrat mit der dreifachen Menge Ä., worauf sich das Diazoniumchlorid körnig abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Ä. und trocknet auf Ton. Ausbeute 86% der Theorie. Das Diazoniumchlorid ist ziemlich beständig, es läfst sich weder durch Reibung, noch durch Schlag zur Explosion bringen. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Aufschäumen, jedoch ohne Explosion. Die wss. Lsg. ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert haltbar.

Anthrachinon-2-azophenol, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Man löst 2 g Anthrachinon-β-diazoniumchlorid in W. und vermischt mit einer Lsg. von 1,5 g Phenol und 2 g NaOH in 100 g W. Gelbrote Kristallm. aus Anisol; schwärzt sich bei 290° und schm. einige Grade höher unter Zers.; fast unl. in W., Ä., wl. in A., zl. in h. Anisol und Amylalkohol. Die Alkalisalze, die in überschüssiger Lauge fast unl. sind, zeigen braunviolette Färbung; die Lsgg. in organischen Solvenzien sind orangegelb. Der Körper färbt Wolle und Seide gelb, ähnlich wie Benzolazophenol. — *Anthrachinon-2-azo-α-naphtol*, $C_{24}H_{14}O_3N_2$. Rote Kristallm. aus Anisol. F. ca. 278°; fast unl. in W., Ä., swl. in A., zl. in h. Anisol und Nitrobenzol. Die Alkalisalze sind braun, in W. wl. Färbt rot. — *Anthrachinon-2-azo-β-naphtol*, $C_{24}H_{14}O_3N_2$. Zinnoberrote Nadeln aus Anisol. F. 262—264°. Löslichkeit ähnlich wie bei dem α-Derivat. Färbt rot. — *Anthrachinon-2-azo-2,7-naphtolsulfosäure.* Amorphe rote Flocken, etwas l. in W. und Eg. Färbt Wolle und Seide rot, hat auch etwas Affinität zur Baumwollfaser. — *Anthrachinon-2-azoresorcin*, $C_{20}H_{12}O_4N_2$. Rote Kristallkörner aus Eg. F. 261—263° (unter Zers.). Färbt orangerot. — *Anthrachinon-2-azosalicylsäure*, $C_{21}H_{12}O_5N_2$. Orangerote Kristallflocken aus Amylalkohol, F. ca. 270° (Zers.). Färbt lebhaft goldgelb. — *Anthrachinon-2-azodimethylanilin*, $C_{22}H_{17}O_2N_3$. Braune Nadeln aus Anisol. F. 264—266°; unl. in W., Ä., fast unl. in A., etwas l. in Bzl., Toluol, mehr in h. Amylalkohol, Eg., Anisol. — *Anthrachinon-2-azomonomethylanilin*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$. Violettbraune Plättchen aus Anisol. F. 202—204°.

II. Über Benzylidenderivate aus β-Amidoanthrachinon. *Benzyliden-*

β-amidoanthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Man erhitzt 6,5 g β-Amidoanthrachinon mit 15 g Benzaldehyd 10 Minuten zum Sieden. Gelbe bis braune Kristalle aus Toluol; F. 185—187°; unl. in W., PAe., etwas l. in Ä., A., zl. in Chlf., ll. in h. Toluol, Anisol, Nitrobenzol. Durch h. Eg. und Anilin wird schnelle Zers. bewirkt, ebenso durch alkoh. Kali und SS. — *o-Oxybensyliden-β-amidoanthrachinon*, $C_{21}H_{13}O_3N$. Goldgelbe Nadeln aus Anisol. F. 229—231°. — *p-Oxybensyliden-β-amidoanthrachinon*, $C_{21}H_{13}O_3N$. Goldgelbe Nadeln aus Nitrobenzol; erweicht bei 253—255°, schm. bei 258°. Schwerer l. als die o-Verb. — *o-Nitrobensyliden-β-amidoanthrachinon*, $C_{21}H_{12}O_4N_2$. Orangegelbe Nadeln aus Toluol. F. 216—218°; unl. in W., PAe., etwas l. in Ä., A., zl. in h. Bzl., sll. in h. Anisol, Nitrobenzol. — *m-Nitrobensyliden-β-amidoanthrachinon*, $C_{21}H_{12}O_4N_2$. Goldgelbe Nadeln aus Toluol, F. 245—246°; die Löslichkeit entspricht derjenigen des o-Derivats. — *p-Nitrobensyliden-β-amidoanthrachinon*, $C_{21}H_{12}O_4N_2$. Braungelbe Nadeln aus Toluol, F. 246 bis 249°; schwerer l. als die o- und m-Verb.

Auffallend ist der geringe Unterschied in den Nuancen zwischen den Azoderivaten des Anthrachinons u. den entsprechenden Benzolazokörpern, ebenso zwischen den Azomethinderivaten des Anthrachinons u. den entsprechenden Aldehydanilinen. Der Einfluſs der chromophoren Carbonylgruppen scheint zurückzutreten. Bemerkenswert ist ferner, daſs das β-Amidoanthrachinon selbst stärker gefärbt ist als seine Benzyliden- und seine Azoderivate, obschon diese Körper doch eine stark wirkende chromophore Gruppe mehr besitzen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 469—73; 15/12. [2/11.] 1903. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

M. Iljinsky, *Darstellung isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse*. Es war bisher unmöglich, durch direktes Sulfieren von *Anthrachinon* zu anderen als in der m-Stellung substituierten Derivaten zu gelangen. Der Vf. teilt nun die von ihm schon im Jahre 1892 gemachte Beobachtung mit, daſs durch Zusatz von geringen Mengen *Quecksilber* oder *Quecksilberverbindungen* der Sulfierungsprozeſs des Anthrachinons eigentümlich abgelenkt wird; es bilden sich unter diesen Umständen die o-Sulfosäuren des Anthrachinons. Diese neue katalytische Sulfierungsart ist ferner dadurch charakterisiert, daſs der Eintritt der Sulfogruppe viel leichter erfolgt als ohne die Anwesenheit des Hg. Bei schwacher Einw. entsteht die bisher unbekannte Anthrachinon-α-sulfosäure, bei stärkerem Angriffe geht dieselbe in ein Gemenge von 1,5- und 1,8-Disulfosäure über. Die als Nebenprod. auftretenden o-m-Disulfosäuren (z. B. die 1,7-Disulfosäure) sind wohl als weitere Sulfierungsstufen der sich in geringen Mengen zuerst bildenden Anthrachinon-β-monosulfosäure zu betrachten.

Die Alkalischmelze der Anthrachinon-α-sulfosäure verläuft nicht glatt, da Oxydation zu höher hydroxylierten Verbb. nicht zu vermeiden ist. Der Vf. hat aber gefunden, daſs beim Erhitzen der S. mit Kalkmilch unter Druck („Kalkschmelze") die Sulfogruppe glatt durch HO ersetzt wird. Auf diese Weise wurde die Konstitution der bei dem neuen Sulfierungsverfahren entstehenden Säuren ermittelt.

Anthrachinon-α-sulfosäure, $C_{14}H_8O_5S$. B. Man erhitzt 100 Teile Anthrachinon, 0,5 Teile Quecksilber und 110 Teile rauchende Schwefelsäure von 29% SO_3 3 Stdn. auf 130°. Das Pb-, Ba- und Sr-Salz der neuen S. sind in h. W. fast unl., das Ca-Salz ist in der Hitze zl. und kristallisiert beim Erhitzen in kleinen Nadeln. — *Anthrachinon-1,5-disulfosäure*, $C_{14}H_8O_8S_2$. B. beim einstündigen Erhitzen von 100 Tln. Anthrachinon, 1 Tl. Quecksilber und 200 Tln. konz. Schwefelsäure von 40% SO_3 auf 160°. Man stellt die Ca-Salze der entstandenen Säuren dar und trennt diese durch fraktionierte Kristallisation. Zuerst scheidet sich das Salz der 1,8-Disulfosäure aus, die mittlere, gröſste Fraktion enthält die *1,5-Säure*, die dritte enthält 1,7-Säure.

Wird *Anthrachinon-β-monosulfosäure* unter Zusatz von Hg sulfiert, so entsteht

hauptsächlich die 2,8- und wahrscheinlich die 2,5-Disulfosäure. Damit ist ein bequemer Weg zur Darst. von *2,8-(= 1,7-)Dioxyanthrachinon* gegeben. Auch vom Anthrachinon direkt kann man zur 2,8-Disulfosäure gelangen, wenn man statt metall. Hg bei der Sulfierung Quecksilbersulfat anwendet.

2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfosäure werden bei Ggw. von Hg durch rauch. Schwefelsäure weiter sulfiert (wahrscheinlich zu Trisulfosäuren).

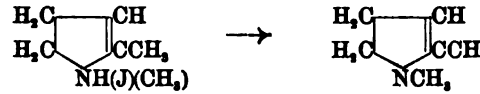
Auch die Sulfierung der Oxyanthrachinone wird durch Hg abgelenkt. So liefert *Alizarin* eine von der nach dem bisherigen Verf. herstellbaren verschiedene Alizarinsulfosäure. Ebenso entsteht aus *Anthraflavinsäure* eine neue Anthraflavinsulfosäure, charakterisiert durch die Löslichkeit des Na-Salzes in überschüssiger Natronlauge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4194—4200. 12/12. [25/11]. 1903. Uerdingen a. Rhein. Alizarinfabrik von R. Wedekind & Co). PRAGER.

K. G. von Küylenstjerna, *Enthält Capaloin Methoxyl?* Von TSCHIRCH und KLAVENESS (Arch. der Pharm. **239**. 231; C. **1901**. I. 1318) ist gezeigt worden, dafs im Capaloin, wie im Nataloin u. Ugandaaloin, eine Methoxylgruppe vorhanden ist, was später von LÉGER bestritten worden ist. Um zu ermitteln, ob der Methoxylnachweis etwa in Beziehung zu den Kristallisationsmitteln steht, hat Vf. nach dem Verf. von LÉGER dargestelltes Capaloin aus Äthylalkohol, Methylalkohol u. Aceton umkristallisiert und die aus den verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Prodd. nach dem Trocknen bei 100° auf Methoxyl geprüft. Es wurden in allen Fällen schöne, gelbe Nadeln vom F. 138—139° erhalten, die sämtlich eine Methoxylgruppe enthielten. Der positive Ausfall der ZEISELschen Best. ist also nicht etwa auf eine Methylalkoholverb. des Aloins zurückzuführen, sondern es gibt in der Tat Capaloine, welche eine Methoxylgruppe enthalten. (Arch. der Pharm. **241**. 689—90. 15/12. 1903. Bern. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Chavanne, *Über die Ester der Isobrenzschleimsäure.* Die Methyl- u. Äthylester der Isobrenzschleimsäure, welche sich auf gewöhnliche Weise nicht darstellen lassen (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 167; C. **1901**. II. 463), entstehen in guter Ausbeute bei der Einw. von Dimethyl-, bezw. Diäthylsulfat auf isobrenzschleimsaures Na: $SO_2(OR)_2 + C_5H_3O_2ONa = SO_2(OR)\cdot ONa + C_5H_3O_2OR$. Man versetzt 1 Mol. S., gel. in Methylalkohol, mit 1 Mol. Natriummethylat u. 1 Mol. Dimethylsulfat, beendigt die Rk. auf dem Wasserbade, destilliert den gröfsten Teil des A. ab, fällt das Natriummethylsulfat durch Ä. aus, filtriert, entfernt das Lösungsmittel u. kristallisiert den Rückstand aus Ä. um. — *Isobrenzschleimsäuremethylester*, $C_5H_3O_2OCH_3$, farblose Nadeln, F. 60°, Kp_{20}. 130—135°. *Äthylester*, $C_5H_3O_2OC_2H_5$, F. 52°. *Benzylester*, $C_5H_3O_2OCH_2\cdot C_6H_5$, aus dem Na-Salz u. Benzylchlorid, stark lichtbrechende Prismen, F. 71°. Die beiden ersteren Ester sind ll. in W. u. A., schwerer in Ä., swl. in PAe., der Benzylester ist unl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln; alle 3 Ester färben sich am Licht rasch gelb. Da die freie Phenolgruppe der Isobrenzschleimsäure in diesen Estern nicht mehr vorhanden ist, geben letztere mit $FeCl_3$ die chrakteristische grüne Färbung der S. nicht mehr und treten mit Benzoylchlorid selbst in der Siedehitze nicht mehr in Rk. Dagegen sind in den Estern alle Eigenschaften der S. erhalten geblieben, die mit der Ggw. der freien Phenolgruppe nichts zu tun haben. So sind die Ester noch energische Reduktionsmittel. Durch Ätzalkalien, selbst durch verd. wss. Lagg. derselben, werden die Ester tiefgehend zers., so dafs die S. hierbei nicht regeneriert wird. In neutraler oder saurer Lsg. sind die Ester dagegen beständig. Konz. k. HCl und 25%ig. h. H_2SO_4 greifen den Methyl- u. Äthylester nicht an. Gegen W. ist der Methylester noch bei 190° im Rohr beständig, während die freie S. bereits bei 140° in CO_2 und die *Verb.* $C_9H_6O_3$, gelbe Nadeln, F. 155—160°, gespalten wird. — Durch die Beständigkeit gegen W. u. verd. SS. nähern sich der Methyl-

u. Äthylester mehr den Phenoläthern, als den Estern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 992—93. [7/12.* 1903].) DÜSTERBEHN.

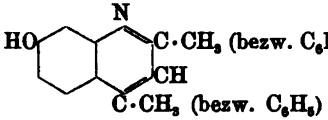
Luigi Mascarelli u. **Giuseppe Testoni**, *Über das α-Methylpyrrolin und über das α-N-Dimethylpyrrolin.* Diese von HIELSCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 277; C. **98**. I. 713) beschriebenen Verbb. unterscheiden sich, wie dieser schon hervorhob, von den anderen bekannten Pyrrolinen durch ihre Unbeständigkeit an der Luft, weshalb sie sich auch nicht unzers. destillieren lassen, durch ihre gröfsere Stabilität gegen $KMnO_4$ in saurer Lsg. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich durch die verschiedene Stellung der Doppelbindungen bedingt. Die Stellung Δ_1 erscheint dabei für diese beiden Basen ausgeschlossen, vielmehr dürfte sich die Annahme CIAMICIANS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3952; C. **1902**. I. 204) der Formeln Δ_2 bestätigen. Jedenfalls liefs sich das *α-Methylpyrrolin* durch Sn + HCl zu *α-Methylpyrrolidin* reduzieren, und lieferte mit CH_3J ein *Jodmethylat*, das mit Alkali entsprechend dem folgenden Schema das HIELSCHERsche *α-N-Dimethylpyrrolin* ergab.

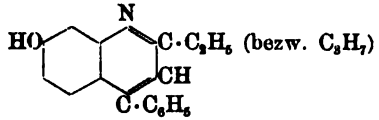


Experimenteller Teil. *α-Methylpyrrolin*, Kp_{95-100}. 42—45°. Bräunt sich an der Luft unter teilweiser Zers., zieht W. und CO_2 an der Luft an; bleibt, entgegen anderen Pyrrolinen, wenn 1 Tropfen der Base bei Ggw. von 4 ccm n. H_2SO_4 mit 1 Tropfen einer 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. versetzt wird, über 1 Min. unverändert. Gibt beim Erhitzen von 1 g der Base mit 7—8 g Sn und 13—15 g konz. HCl das *α-Methylpyrrolidin*, identifiziert durch sein Au-Salz, $C_5H_{11}N \cdot HAuCl_4$ (vgl. auch S. 40). *Jodmethylat des α-Methylpyrrolins*, $C_6H_{12}NJ$. B. bei etwa 1stünd. Kochen von 8 g der Base, gel. in 50 ccm absol. A., mit überschüssigem CH_3J. Aus absol. A. Tafeln, F. etwa 260° unter Zers., die (10 g), in möglichst wenig W. gel., mit etwas überschüssiger 30%ig. wss. KOH-Lsg. eine Base (5 g), Kp_{90}. 52—53°, gaben, die sich auch in ihren Derivaten identisch mit dem *α-N-Dimethylpyrrolin* von HIELSCHER erwies. Ein Tropfen der Base bleibt bei Ggw. von 4 ccm n. H_2SO_4 auf Zusatz von einem Tropfen einer 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. 4—5 Min. gefärbt. Mit etwa 3 g Brom in essigsaurer Lösung liefert die Base (2 g) in 15 ccm Eg. unter Wärmeentw. das *Bromhydrat* des *Dibrom-α-N-dimethylpyrrolins*, $C_6H_{12}NBr_3$, aus absol. A. breite, gelbe Blättchen, F. 125°, fast unl. in W., l. in A. und in Bzl., die sich anscheinend in das α-N-Dimethylpyrrol leicht zurückführen lassen. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 312—18. 12/12. [Juli.] 1903. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Carl Bülow u. **G. Issler**, *Beitrag zur Kenntnis der Derivate des 7-Oxychinolins.* Auf Grund des in den bekannten Unterss. von BÜLOW u. seinen Mitarbeitern betr. die Überführung von 1,3-Diketonen in Benzopyranol- und Oxychinolinderivate angesammelten Tatsachenmaterials gelangen die Vff. zur Aufstellung des folgenden Satzes: 1,3-Diketone, in denen zwei freie Carbonylgruppen vorhanden sind, kennzeichnen sich als solche nur unter besonderen Umständen; in der Regel reagieren sie als Ketoenole, ausgedrückt durch die allgemeine Formel X·C(OH):CH·CO·X', wo X und X' beliebige aliphatische oder aromatische Reste bedeuten. Aus der Konstitution dieser Benzopyranol- und Oxychinolinderivate folgt ferner — zunächst allerdings nur für die 1,3-Diketone Benzoylaceton u. Benzoylacetophenon — dafs, wenn man sie als Verbb. betrachtet, in denen ein zweiwertiger X·C(OH)- und ein einwertiger X·CO-Säurerest durch die Methenylgruppe verbunden sind, der erstere von derjenigen S. stammt, welche die gröfste Affinitätskonstante besitzt. In der vorliegenden Abhandlung wurden Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Propionylaceto-

phenon und Butyrylacetophenon mit 1,3-Amidooxybenzol zu 7-Oxychinolinderivaten kondensiert. Bei den beiden erstgenannten „Diketonen" kann die Rk. nur eindeutig zu einem Chinolinderivat der Formel I. führen. Bei der Kombination von Prodionyl- und Butyrylacetophenon mit dem Aminophenol kann der verschiedenen

I. 

II. 

Endglieder wegen die Rk. im doppelten Sinne gedeutet werden. In Anbetracht des oben ausgesprochenen Erfahrungssatzes, über den Einfluſs der Affinitätskonstante auf die Stellung der Enolgruppe in 1,3-Ketoenolen kommt man zu dem Schluſs, daſs die beiden Ketoenole nach den Formeln $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, bezw. C_3H_7 in Rk. treten, und demnach zu Verbb. der Formel II. (2-Alkyl-4-phenyl-7-oxychinoline) Anlaſs geben müssen.

Experimenteller Teil. Durch Erwärmen von m-Amidophenol mit Acetylaceton auf dem Wasserbade gewinnt man zunächst in guter Ausbeute *Acetylaceton-m-oxyanil*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : C(OH) \cdot CH_3$; fast weiſse Blättchen vom F. 135°; ll. in A., Ä. und Eg., sowie in Alkalien, wl. in Bzl. und Lg.; liefert durch Dest. mit 15%ig. NaOH infolge Spaltung Aceton, m-Amidophenol und Essigsäure, durch Einleiten von trockenem HCl in die eisessigsaure Lsg. *2,4-Dimethyl-7-oxychinolin* (I.) $C_{11}H_{11}ON$, weiſse Nadeln vom F. 218°, l. in A. mit gelber Farbe; Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}ON \cdot HCl$, orangefarbene Nadeln; daneben entsteht in geringerer Menge das isomere *2,4-Dimethyl-5-oxychinolin*, $C_{11}H_{11}ON$; trikline Nadeln vom F. 200°; es findet sich in den Kristallisationsmutterlaugen. — *Dibenzoylmethan-m-oxyanil*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, entsteht durch kurzes Kochen der Komponenten in Eg.-Lsg.; curcumagelbe Nadeln aus A., F. 172°; liefert in analoger Weise wie die obige Verb. durch Einleiten von HCl-Gas in die essigsaure Lsg. *2,4-Diphenyl-7-oxychinolin* (I.) $C_{21}H_{15}ON$; weiſse Nadeln aus A., F. 272°.

Propionylacetophenon und 1,3-Amidooxybenzol geben beim kurzen Erhitzen auf dem Wasserbade und darauffolgendem 2tägigen Stehen *Propionylacetophenon-m-oxyanil*, $HO \cdot C_6H_4N : C(C_2H_5) \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$; hellgelbe Prismen aus A., F. 139°; liefert durch Kondensation mit konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur *2-Äthyl-4-phenyl-7-oxychinolin* (II.) $C_{17}H_{15}ON$; schwachgelbe Nadeln aus A., F. 251°. — Ganz analog wurde *Butyrylacetophenon-m-oxyanil*, $C_{18}H_{19}O_2N$ — gelbe, rhombische Tafeln aus A., F. 152° — u. aus diesem *2-Propyl-4-phenyl-7-oxychinolin* (II.) $C_{18}H_{17}ON$ — weiſse Nadeln aus A., F. 221° — gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4013—19. 12/12. [14/12.] 1903. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Charles Moureu u. **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. II. 671.) Nachzutragen ist folgendes. $\alpha^{20}[D]$ der reinen Base ohne Lösungsmittel = —5,41° (in einer 5 cm-Röhre). — Jodmethylat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$, durch Mischen von Sparteïn mit überschüssigem CH_3J, weiſse Blättchen aus einem Gemisch von 5 Tln. Aceton und 1 Tl. W., F. ca. 240° unter Zers., $\alpha[D]$ = —22,75° (in W.; p = 12), ll. in W. u. A., weniger in Aceton, swl. in Ä., deutlich alkal. gegenüber Helianthin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1135—44. 1144—48. 5/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

F. Ullmann u. **F. Mauthner**, *Über die Oxydation von substituierten o-Phenylendiaminen*. Wie die Vff. vor einiger Zeit mitgeteilt, entstehen bei der Oxydation von o-Phenylendiamin mit $FeCl_3$ neben dem bekannten Diaminophenazin auch Aminooxyphenazin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4302; C. **1903**. I. 344). Die Vff.

haben diese Rk. auf substituierte o-Phenylendiamine ausgedehnt. 4-Chlor- und 4-Brom-o-phenylendiamin liefern sowohl in neutraler, als auch in mineralsaurer Lsg. ein Gemenge der entsprechenden Diamino- u. Aminooxyphenazinderivate. Bei der Oxydation der 3,4-Phenylendiamin-1-carbonsäure konnte nur die B. der Aminooxyphenazincarbonsäure beobachtet werden. Die Konstitution der erhaltenen Verbb. wurde zum Teil durch deren Überführung in Fluorindine festgestellt.

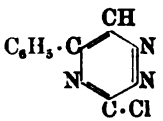
Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial für den ersten Teil ihrer Verss. diente den Vff. das *4-Chlor-2-nitranilin*, $C_6H_5O_2N_2Cl$, welches sie durch Nitrieren von p-Chloracetanilid mit HNO_3 (1,45) bei 0° und kurzes Aufkochen der mit Eiswasser verd. Reaktionsmischung bis zur beendigten Verseifung darstellten; orangegelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 115°. Die Überführung in das *4-Chlor-1,2-phenylendiamin*, $C_6H_7N_2Cl$, geschah durch Einw. von $SnCl_2$ und HCl; farblose Blättchen vom F. 72°. Sulfat, $C_6H_7N_2Cl \cdot H_2SO_4$, farblose Blättchen, ll. in h. W. und A. — Diacetylverb., $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$, farblose Blättchen aus Toluol; F. unscharf bei 201° unter Zers.; liefert durch Dest. *4-Chlormethylbenzimidazol*, $C_8H_7N_2Cl$; farblose Blättchen vom F. 199°. — *4-Chloraziminobenzol*, $C_6H_4N_2Cl$. B. durch Eintragen von $NaNO_2$ in eine Lsg. von 4-Chlorphenylendiamin in 10%ig. H_2SO_4; farblose Kristalle aus Xylol; F. 156°; ll. in A. und Ä., weniger in Toluol. — *Phenanthrochlorphenazin*, $C_{18}H_{11}N_2Cl$, bildet sich durch kurzes Kochen äquimolekularer Mengen von Phenanthrenchinon und Chlorphenylendiamin in Eg.; grüngelbe Blättchen aus Nitrobenzol; F. 246°. — Die Oxydation des Chlorphenylendiamins geschah durch 30%ig. $FeCl_3$-Lsg. in essigsaurer Lsg. Der sich alsbald abscheidende rotbraune Nd. wird in sd. W. gelöst; durch Zusatz von NaOH scheidet sich das eine Reaktionsprod. *7-Chlor-2,3-diaminophenazin*, $C_{12}H_9N_4Cl$, ab; gelbbraune Nadeln aus sd. Anilin, die bei 360° noch nicht schm.; swl. in A.; ll. in Eg. mit roter Farbe. Chlorhydrat, $C_{12}H_9N_4Cl \cdot HCl$, braune Nadeln; l. in sd. W. u. A. mit gelbroter Farbe; fluoresziert in alkoh. Lsg. schwachgrün. — Nitrat, $C_{12}H_9N_4Cl \cdot HNO_3$, weniger l. als das Chlorhydrat. Das zweite Reaktionsprod. *7-Chlor-2,3-aminooxyphenazin*, $C_{12}H_8ON_3Cl$, wird aus der alkal. Lsg. (vgl. oben) durch Eg. abgeschieden; gelbe Kristalle aus sd. A., swl. in A., unl. in Bzl., l. in Alkalien und NH_3 mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe. Chlorhydrat, $C_{12}H_9ON_3Cl_2$, braune Nadeln aus Alkohol. — Nitrat, $C_{12}H_9O_4N_4Cl$, braune Kristalle, l. in W. — Beide Phenazinverbb. gehen durch Erhitzen mit salzsaurer o-Phenylendiamin und Benzoesäure auf 250° in *2-Chlorhomofluorindin*, $C_{18}H_{11}N_4Cl$, über; grünblaue Nadeln aus Nitrobenzol, swl., in A. mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz. Chlorhydrat, $C_{18}H_{12}N_4Cl_2$, blaue Nadeln, swl. in W. und sd. A. — Beim Erhitzen von Chloraminooxyphenazin mit Chlorphenylendiamin und Benzoesäure auf 250° entsteht *2,10-Dichlorhomofluorindin*, $C_{18}H_{10}N_4Cl_2$; braunrote Kristalle aus Nitrobenzol; l. in Eg. und konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe.

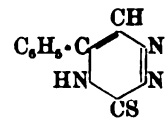
Die Oxydation des *4-Brom-1,2-phenylendiamins* verläuft genau wie die des Chlorderivats. Es entstehen: *7-Brom-2,3-diaminophenazin*, $C_{12}H_9N_4Br$ — gelbbraune Nadeln aus sd. Anilin — u. *7-Brom-2,3-aminooxyphenazin*, $C_{12}H_8ON_3Br$; gelbbraune Kristalle aus A., ll. in Anilin, sowie in Alkalien mit gelber Farbe.

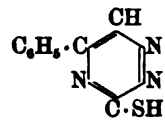
Zur Herst. der *3,4-Diaminobenzolcarbonsäure* (F. 210—211°) reduzierten die Vff. 3-Nitro-4-aminobenzolcarbonsäure — durch Oxydation von 3-Nitroacet-p-toluid mit $Ca(MnO_4)_2$ erhalten — mit fein verteiltem Al in alkal. Lsg. Sie geht in Form ihres Chlorhydrats durch Oxydation mit $FeCl_3$ in *2,3-Aminooxyphenazincarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3N_3$, über; gelbe Kristalle, die bei 360° noch nicht schm.; swl. in sd. A.; geht durch Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin bei Ggw. von Benzoesäure leicht in *Homofluorindincarbonsäure*, $C_{19}H_{12}O_2N_4$, über; blaues Pulver; swl. in organischen Mitteln; die alkoh. Lsg. ist violett und fluoresziert rot; l. in Alkalien mit rotvioletter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit grünblauer Farbe. Dieselbe S. entsteht beim

Erhitzen von 2,3-Diaminophenazin mit salzsaurer 3,4-Diaminobenzol-1-carbonsäure und Benzoesäure auf 240—250°. — *3,4-Phenylendiamino-1-sulfosäure* läßt sich nicht zu dem entsprechenden Azin oxydieren, kondensiert sich aber beim Erhitzen als Chlorhydrat mit salzsaurem 2,3-Diaminophenazin und W. auf 150—160° leicht zu *Homofluorindin-2-sulfosäure*, $C_{18}H_{12}O_3N_4S$; blaue Kristalle, swl. in A. mit blauer, in wss. NH_3 mit roter, in englischer H_2SO_4 mit blauer Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4026—34. 12/12. [28/12.] 1903. Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Ludwig Wolff und **Hans Lindenhayn**, *Über Triazine*. ω-Diazoacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH < \overset{N}{\underset{N}{\|}}$, vereinigt sich nach WOLFF (LIEBIGs Ann. **325**. 148; C. **1903**. I. 642) mit HCN zum *Acetophenonazocyanid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CN$; da letzteres auch als Hydrazon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot CN$, aufgefaßt werden kann, wurde versucht, aus ihm mittels k., konz. HCl ein Hydrazinderivat abzuspalten. Die Verb. nahm jedoch hierbei 2 Mol. HCl unter B. des *Amidchlorids*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CCl_2 \cdot NH_2$, auf; hellgelbe, feinkörnige, nicht unzers. umkristallisierbare M.; F. 95° unter Gasentw.; swl., außer in A.; k. W. regeneriert das Acetophenonazocyanid. Kalter A. führt das Chlorid in *Phenylchlortriazin* (I.) über; Nadeln oder Prismen aus A.; F. 122—123°; ll. in Chlf., Bzl., schwerer in Ä., A., konz. HCl; wl. in W.; wird von k. NaOH unter allmählicher Lsg. zers.; durch Kochen mit verd. K_2CO_3-Lsg. entsteht das schon bekannte *Phenyloxytriazin* vom F. 234°. — *Acetophenonazothioformamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CS \cdot NH_2$, fällt als gelber Nd. bei ½—¾-stdg. Einleiten von H_2S in eine Lsg. von 5 g Acetophenonazocyanidkalium aus; bei längerer Einw. des H_2S mischt sich das Sulfid II. bei, das mittels k. Sodalsg. entfernt wird. Gelbliche Prismen aus viel A.; F. 170°; wl. in Ä., Chlf., W., A., k. Sodalsg.; ll. in NaOH, w., konz. HCl. — Geht durch Kochen mit K_2CO_3-Lsg. in das K-Salz des *Phenylhydrotriazinsulfids* (II.) über. Rote Nadeln aus A.; F. 200°; wl. in W., Ä., leichter in k. A., Chlf.; fällt aus der tief roten Lsg. in konz. HCl auf Zusatz von W. unverändert aus. — Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht unter B. von Salzen des *Phenylmerkaptotriazins* (III.), von welchem das Ag-,

I. 

II. 

III. 

Hg- u. Pb-Derivat gelblich gefärbt sind u. mit H_2S das rote Sulfid zurückliefern. — Sd. 20%ig. HNO_3 oxydiert das Merkaptan zum *Phenyltriazindisulfid*, $[C_6H_5 \cdot C_3HN_3 \cdot S—]_2$; gelbliche Prismen aus Bzl.; F. 183°; wl. in Ä.; w. A., W.; ll. in sd. Bzl.; unl. in NaOH; wird von Zink + HCl unter H_2S-Entw. zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4126—29. 12/12. [1/12.] 1903. Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Emil Abderhalden, *Nachtrag zur Hydrolyse des Edestins*. Dem früher (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 499; C. **1903**. I. 1272) isolierten Leucin haftet ein Begleiter an. Durch Lsg. der gesamten Leucinfraktion in h. W., Abfiltrieren des in der Kälte sich Ausscheidenden und Überführung des Gelösten ins Cu-Salz, Filtration vom Leucinkupfer und Behandlung des Filtrats mit H_2S wurde eine Substanz (0,9 g) erhalten, die nach wiederholter Kristallisation bei 293—295° sich zersetzte und Aminovaleriansäure war.

Die Darstellung derselben gelang nicht aus Oxyhämoglobin und Serumalbumin, doch lassen auch hier die analytischen Daten auf einen Gehalt des Leucins an Aminovaleriansäure schließen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 249—50. 19/12. [7/11.] 1903. Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) NEUBERG.

A. Kossel, *Zur Kenntnis des Salmins.* Bei der Spaltung von Protaminen sind aufser Diaminosäuren bisher von KOSSEL und seinen Mitarbeitern die Monoaminosäuren Tyrosin, Aminovaleriansäure, Serin nachgewiesen sowie die Skatolaminoessigsäure wahrscheinlich gemacht werden. Die Hydrolyse von 25 g Salminsulfat ergab nach Abscheidung des Arginins einen kristallinisch erstarrenden Rückstand, der durch A. in einen l. und wl. Anteil zerlegt wurde. Letzterer bestand aus Aminovaleriansäure ($C_5H_{11}NO_2$) oder der um 2 H-Atome ärmeren Verb. $C_5H_9NO_2$. Diese ist sicher in dem l. Teil zugegen und erwies sich durch die Verwandlung in das Phenylhydantoin aller Wahrscheinlichkeit nach als identisch mit α-Pyrrolidincarbonsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 311—15. 17/12. 1903. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

Eug. Charabot u. **G. Laloue**, *Bildung und Verteilung einiger organischer Substanzen beim Mandarinenbaum.* Über diese Arbeit wurde bereits nach anderem Original (vgl. ROURE-BERTRAND fils, S. 165) berichtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 996—98. [7/12.* 1903.].) HESSE.

J. H. Kastle und **Mary E. Clark**, *Über das Vorkommen von Invertase in Pflanzen.* Bei Verss., Inulase frei von anderen Fermenten zu gewinnen, haben Vff. die Beobachtung gemacht, dafs Invertase eine sehr grofse Verbreitung im Pflanzenreiche besitzt. In jeder untersuchten Pflanze — es wurden 19 verschiedene Spezies geprüft, die 14 verschiedenen Pflanzenfamilien angehören — wurde Invertase gefunden. In einzelnen Organen ist das V. von Invertase ein regelmäfsigeres, als das der Diastase. Entgegen den Angaben von BÉCHAMP (C. r. d. l'Acad. des sciences **59**. 496) kommt Invertase häufig in Blüten vor. Der Mifserfolg BÉCHAMPs bei den Verss., aus den Blüten von Robinia pseudacacia Invertase zu isolieren, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs dieser Autor klare Extrakte des Ferments darzustellen versucht hat, was in vielen Fällen unmöglich ist. Überraschenderweise kommt Invertase z. B. in den keimenden Knollen der Kartoffel u. der Artischocke und in den Sprossen der Kartoffel in gröfseren Mengen vor, als Diastase, bezw. Inulase, trotzdem Inulin das Reservematerial der Artischocke und Stärke das der Kartoffel ist. Überhaupt ist das V. von Invertase nicht nur nicht auf solche Pflanzen beschränkt, die Rohrzucker als Reservematerial enthalten, sondern findet sich gerade in solchen Pflanzenorganen in reichlichen Mengen, die dazu bestimmt sind, Stärke oder Inulin als Reservematerial aufzuspeichern. Vff. beabsichtigen, weitere Unterss. über das V. von Invertase in solchen Pflanzenorganen auszuführen, um eventuell Aufklärung über den Einfluſs zu erhalten, den dieses Ferment bei der Aufspeicherung von Stärke und Inulin ausübt. Das häufige V. von Invertase spricht für die von BROWN u. MORRIS (Proc. Royal Soc. London **1893**. 673) vertretene Anschauung, dafs Rohrzucker das erste Prod. der Photosynthese darstellt und das Ausgangsprod. für den Stoffwechsel bildet. Das häufige V. in Pflanzenorganen, die Inulin enthalten, deutet darauf, dafs Rohrzucker nicht nur der Vorläufer der Stärke, sondern auch anderer Reservestoffe ist. (Amer. Chem. J. **30**. 422—27. Nov. [Aug.] 1903. State College of Kentucky. Lexington.) ALEXANDER.

Oscar Loew, *Einige Bemerkungen zur Giftwirkung der Salze des Magnesiums, Strontiums und Bariums auf Pflanzen.* Vf. wendet sich gegen einige der von BRUCH (Landw. Jahrbb. **30**. Ergänzungsbd. III. 127; C. **1903**. I. 345) gezogenen Schlufsfolgerungen, besonders gegen die Ansicht, dafs Mg-, Sr- und Ba-Salze bei Ausschlufs von CaO nicht giftig wirken, und dafs der CaO der Wurzeln durch

SrO und BaO ersetzbar sei. Unter Hinweis auf die von MOLISCH, vom Vf. und seinen Mitarbeitern gemachten Beobachtungen sucht Vf. zu zeigen, daſs die Folgerungen BRUCHs nicht zutreffend sein können. (Landw. Jahrbb. **32**. 509—15.) MACH.

Paul Bruch, *Giftwirkung der Salze des Magnesiums, Strontiums und Bariums auf Pflanzen. Einige Gegenbemerkungen zu den vorstehenden Bemerkungen von Oscar Loew* (siehe vorst. Ref.). Vf. weist die Ausstellungen LOEWs zurück, hält die aus seiner früheren Arbeit gezogenen Schluſsfolgerungen aufrecht und weist auch auf die kürzlich erschienenen Unterss. von W. BENECKE (Bot. Ztg. **1903**. 88) hin, der ebenfalls eine Giftwirkung von Mg-Salzen bei CaO-Mangel weder bei Algen, noch bei Phanerogamen (Tradescantia) konstatieren konnte. (Landw. Jahrbb. **32**. 517—20.) MACH.

Leopold Moll, *Über die künstliche Umwandlung von Albumin in Globulin.* Bekanntermaſsen erfahren die Immunsera durch Erwärmung auf bestimmte, empirisch ermittelte Temperaturen Veränderung ihrer Wrkg., ausgehend von der Annahme, daſs diese auch durch chemische Differenzierung nachweisbar sein müſsten, hat Vf. den *Einfluſs der Wärme auf die Eiweiſsstoffe des Blutserums* untersucht. Durch Erwärmen von nativem Blutserum während 1 Std. auf 60° erhielt Vf, eine unzweifelhafte Vermehrung der Globulinfraktion neben Alkalialbuminatbildung, bei halbstündigem Erwärmen auf 56° wurde allein erstere beobachtet. Die gleichzeitige Entstehung des im übrigen in vielen Punkten sich ähnelnden Globulins und Alkalialbuminats (Hammarsten) hängt von der Temperatur, der Tierart und der Dauer des Erhitzens ab.

Um aus kristallisiertem Serumalbumin künstlich Globulin darzustellen, fand Vf. folgende Vorschrift bewährt. Zu 1—3%igen Lsgg. des Eiweiſskörpers, der im Gegensatz zu den Literaturangaben übrigens schon bei 50° koaguliert, fügt man die gleiche Menge $^1/_{66}$-n.Na_2CO_3 = Lsg. (0,795 g im l) und erwärmt 1 Std. auf 60°. Nach dieser Zeit erhält man durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ einen Nd. von allen Eigenschaften des natürlichen Serumglobulins, derselbe läſst sich wie dieses auf genau die gleiche Weise in die Fraktionen Eu- und Pseudoglobulin zerlegen. Behandelt man dieLsgg. des letzteren in ganz verdünnter NaCl-Lsg. eine weitere Stunde bei 60° mit der gleichen Sodalsg., so findet man, daſs Pseudoglobulin in Euglobulin übergeht; ein gleiches Verhalten zeigt übrigens auch das aus genuinem Serum direkt isolierte Pseudoglobulin. Von Wichtigkeit ist, daſs der S-Gehalt der natürlichen und künstlichen Globuline identisch ist.

Durch besondere Verss. hat Vf. ermittelt, daſs bei niederer Temperatur (Körpertemperatur 37—38°) keine künstliche B. von Globulin aus Albumin statthat. Letztere ist eine Funktion der Hydroxylionen, sie wechselt mit dem Grade der Dissociation, wird auch von organischen Basen (Anilin, Pyridin) bewirkt und von Neutralsalzen, welche die Dissociation zurückdrängen, gehemmt, am meisten durch Ammoniumsalze. Auch Nichtelektrolyte beeinflussen in bisher unaufgeklärter Weise die künstliche Globulinb., z. B. wirkt Harnstoff fördernd, Zucker hemmend. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 563—77. 1903. Prag. Pharmakolog. Inst. d. Dtsch. Univ.) NEUBERG.

Leopold Moll. *Über Blutveränderungen nach Eiweiſsinjektionen.* Vf. hat eine Reihe mehr zufällig beobachteter Veränderungen der verschiedenen Fraktionen der Bluteiweiſskörper bei der Immunisierung (MARTIN JACOBY, E. P. PICK, JOACHIM) planmäſsig verfolgt und in einer Anzahl interessanter Verss., bezüglich deren Details auf das Original verwiesen werden muſs, festgestellt, daſs gesetzmäſsig eine Globulinvermehrung bei gleichbleibendem Eiweiſsgehalt der Sera

statthat. Es erhebt sich nun die Frage, ob das vermehrte Globulin an der Niederschlagsb. bei der Präzipitinrk. teilnimmt. Diese Frage, die für die Erkenntnis des Wesens der gesamten Immunisierungsvorgänge von grofser Wichtigkeit ist, beantwortet Vf. folgendermafsen: *Das Immunserum, das passive Reagens, das Fällungssubstrat, wird durch das Immunisierungsmaterial, das aktive Reagens, das Fällungsmittel ausgefällt.* Nennt man Präzipitin den im Immunblut gelösten, durch die Vorbehandlung gebildeten mehr oder minder spezifischen Eiweifskörper, so bezeichnet Präzipitat die in unl. Form ausgefällte Modifikation desselben. Die Beziehung zwischen Präzipitin und Präzipitat entspricht dem Verhältnis von Fibrinogen zu Fibrin. Vf. ist der Ansicht, dafs die Globulinb. von mehr oder minder spezifischem Charakter auf vermehrtem Auftreten und Zerfall von Leukocyten beruht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 578—89. 1903. Prag. Pharmakolog. Inst. d. Dtsch. Universität.) NEUBERG.

Ludolph Brauer, *Untersuchungen über die Leber.* Im Gegensatz zur wohlausgebildeten Diagnostik der Nierenkrankheiten, der ein reiches Material im normalen Nierensekret, dem Harn, stets zur Verfügung steht, ist die Diagnostik der Leberkrankheiten auf die Konstatierung der grobanatomischen Veränderungen dieses Organs angewiesen, da nur selten Gelegenheit zur Untersuchung des Lebersekrets, der Galle, gegeben ist. Eine Vertiefung der Kenntnisse von der Pathologie der Gallenfunktion verspricht eine Ausfüllung der bestehenden Lücke, die Vf. durch die umfangreiche Untersuchung anbahnen möchte. — Durch Verss. an Gallenfistelhunden stellte Vf. zunächst fest, dafs das von PAUL EHRLICH zuerst in die Therapie eingeführte und zur Desinfektion sonst nicht erreichbarer Körpergebiete empfohlene Methylenblau bald nach der Darreichung in relativ grofsen Mengen in der Galle auftritt. Da Fistelhunde das Methylenblau schneller im Harn verlieren als normale, folgt daraus, dafs der Farbstoff analog der Galle selbst, insbesondere den Gallensäuren, einen intermediären Kreislauf im Pfortaderbereich beschreibt. Dieses Ergebnis ist für die bekanntermafsen besonders schwere Schädigung der Leber gegenüber anderen Organen bei verschiedenen Intoxikationen von Interesse. Da das Methylenblau in die Galle in Form der nicht antibakteriell wirkenden Leucoverbb. abgeschieden wird, mufs die Frage nach einer Beeinflussung von Erkrankungen der Gallenwege durch den Harnstoff noch offen gelassen werden. — An Menschen- und Hundegallen, die praktisch frei von Traubenzucker sind, hat Vf. Verss. über pathologische Glykocholie angestellt und gefunden, dafs weder bei alimentärer Glucosurie, noch Phloridzindiabetes, wohl aber während der ersten Tage bei Pankreasdiabetes Zucker in die Galle übertritt. — Ferner hat Vf. Veruche über den Übergang von Alkoholen in die Galle und gleichzeitiges Auftreten von koagulierbarem Eiweifs hierselbst ausgeführt. Es ergab sich, dafs Äthylalkohol, reichlicher noch Amylalkohol in die Galle übertreten und bei dieser Passage eine Reizung des Leberparenchyms bewirken, die zur Ausscheidung sonst hier nicht vorhandenen koagulierbaren Eiweifses führt. Hierdurch ist der biologische Nachweis der durch histologische Befunde längst erkannten funktionellen Schädigung der Leber durch den A. geführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 182—214. 19/12. [24/10.] 1903. Heidelberg. Physiolog. Institut.) NEUBERG.

Emil Fischer u. **Emil Abderhalden**, *Über die Verdauung des Kaseïns durch Pepsinsalzsäure und Pankreasfermente.* Bei der Pankreatinverdauung des Kaseïns haben die Vff. jüngst (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 81; C. **1903**. II. 580) einen polypeptidartigen Stoff gefunden, der bei totaler Säurehydrolyse reichlich α-Pyrrolidincarbonsäure liefert. Die Frage, ob freie Pyrrolidincarbonsäure unter den Prodd. der Enzymspaltung auftritt, ist noch offen; der Befund von SALASKIN und KOWA-

LEVSKY (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 567; C. **1903**. II. 255) entbehrt der Beweiskraft, da die genannten Autoren sich der Estermethode bedienten, bei der die HCl eine sekundäre B. veranlaßt haben kann. Bei Pepsinverdauung wird in der Tat Pyrrolidincarbonsäure gebildet, die, wie folgt, ohne Anwendung von warmen SS. isoliert wurde. Die Verdauungsfl. von 250 g Kaseïn wird in vacuo eingedampft, mit A. gefällt, das alkoh. Filtrat wieder eingedampft und dieser Vorgang 4—5-mal wiederholt. Nach Entfernung von Tryptophan mit saurem Quecksilbersulfat und Ausfällung von Hg mit H_2S, sowie H_2SO_4 mit Baryt wird das Kupfersalz dargestellt, aus dessen in A. l. Teil durch Zerlegung mit H_2S 0,15 g aktive α-Pyrrolidincarbonsäure erhalten wurden. Läßt man der Verdauung durch Pepsin noch eine solche durch Trypsin folgen, so nimmt unter gleichen Bedingungen die Menge der Pyrrolidincarbonsäure zu u. steigt z. B. auf 1,2 g. Bei der kombinierten Fermentwirkung nimmt die Menge des resistenten Polypeptids zwar etwas ab, doch bleibt ein noch erheblicher Teil übrig. — Von den Eigenschaften dieses Polypeptids tragen die Vff. Folgendes nach. Durch A. wird es in zerfließlichen Flocken gefällt, die bei wiederholter Behandlung mit A. schließlich hart werden. Die alkal. Rk. des Körpers beruht vielleicht auf einer Beimengung von Diaminosäuren, da sie bei wiederholter Umfällung abnimmt. Die Biuretrk. ist nur im ersten Moment typisch und schlägt schnell in blau um. Mit $PtCl_4$, nicht aber mit $AuCl_3$ entsteht eine durch A. fällbare, flockige Verb., die sll. in H_2O ist. $HgCl_2$ erzeugt eine dichte weiße Fällung, die auch in viel kochendem H_2O nicht ganz l. ist; $FeCl_3$, dieses auch bei Ggw. von Ammoniumsulfat nicht, Chromsäure, Ferrocyankalium + Essigsäure erzeugen keine Ndd. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 215—19. 19/12. [1/11.] 1903. Berlin. I. chem. Inst.) NEUBERG.

K. Hürthle, *Über die Reizwirkung des Ammoniaks auf Skelettmuskeln.* Bei Verss., Ammoniak als Reizmittel für isolierte Muskelfasern zu benutzen, wurde die Beobachtung gemacht, daß unter der Einw. der Ammoniakdämpfe sich allmählich stern- und zangenförmige Kristalle auf quergestreiften Muskeln von Insekten, von kalt- und warmblütigen Wirbeltieren bilden, doch nicht, wenn die Muskeln vorher durch A., Sublimat oder Austrocknen gehärtet waren. Ähnliche Kristalle bilden sich auch unter denselben Bedingungen im Herzmuskel, in den glatten Muskelzellen des Magens und in Flimmerzellen vom Frosch, doch weniger schön u. zahlreich. Schließlich wurden sie auch im Leber- und Nierenepithel vom Frosch und in markhaltigen Nervenfasern erhalten. Zur Gewinnung größerer Mengen der Kristalle wurde feinzerhacktes Pferdefleisch längere Zeit Ammoniakdämpfen ausgesetzt, dann mit Essigsäure haltigem W. extrahiert und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle waren Magnesiumammoniumphosphat. — Hiernach beruht die Giftwirkung des Ammoniaks auf seiner Verwandtschaft zum phosphorsaurem Magnesium, welches es aus der lebendigen Substanz herausholt. (PFLÜGERS Arch. **100**. 451—54. 17/12. 1903. Breslau. Physiol. Inst.) KRÜGER.

August Trunz, *Über die mineralischen Bestandteile der Kuhmilch und ihre Schwankungen im Verlaufe einer Laktationsperiode.* Die Resultate der umfangreichen Arbeit, die eine große Reihe von Aschenanalysen der Kuhmilch zu verschiedenen Zeiten wie bei verschiedener Fütterung enthält, können im Auszug nicht wiedergegeben werden; bezüglich derselben muß auf die ausführlichen Tabellen verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 263—310. 19/12. [16/11.] 1903. Halle a/S. Landwirtschaftl. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

A. Kanitz, *Über den Einfluß der Wasserstoffionen auf die Invertase des Aspergillus niger.* Aus den Resultaten der FERNBACHschen Verss. (Ann. Inst. Pasteur **1889**. 473; C. **1890**. I. 429) über den Einfluß der Konzentration der SS., Schwefel-

säure, Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure u. Essigsäure, auf die Invertase des Aspergillus niger berechnet Vf. mit Hilfe der Dissociationsgrade der Lsgg. genannter SS., daſs die Invertase ihr Optimum in Lsgg. besitzt, welche in Bezug auf Wasserionen rund $^1/_{3000}$—$^1/_{300}$ normal sind; wobei zu bemerken ist, daſs von den der letzteren Zahl entsprechenden Konzentrationen das Enzym noch nicht merklich geschädigt wird. (PFLÜGERs Arch. **100**. 547—50. 17/12. 1903.) KRÜGER.

Eduard Buchner und **Jakob Meisenheimer**, *Über die Enzyme von Monilia candida und einer Milchzuckerhefe.* Die Ähnlichkeit der von EMIL FISCHER und P. LINDNER zuerst studierten Moniliainvertase mit der Hefezymase, veranlaſste die Vff., das Verhalten der Moniliaenzyme mit Hilfe der neuen Methoden der Preſssaftbereitung wie der Acetonbehandlung zu untersuchen. Dabei ergab sich: 1. Der auf gewöhnlichem Wege durch Quarzsand- oder Kieselguhr-Zerreibung und ohne Wasserzusatz erhaltene Preſssaft invertiert Rohrzucker kräftig, jedoch ohne erhebliche gleichzeitige Vergärung; ebenso verhält sich das Acetondauerpräparat. Hierdurch wird die Annahme von E. FISCHER u. LINDNER gestützt, daſs Inversion u. alkoh. Gärung bei der Monilina getrennt verlaufende Prozesse sind. 2. Die im Preſssaft enthaltene Moniliainvertase diffundiert nicht; damit steht im Einklang, daſs man weder den frischen, noch getrockneten Zellen das Enzym durch Extraktion entziehen kann. Wenn mit Aceton getötete oder getrocknete Monilia demnach Rohrzucker invertiert, muſs der Zucker durch die Zellmembran eindringen, deren Poren durch die Behandlung erweitert sein können, oder man muſs annehmen, daſs eine im Leben existierende Plasmahaut vernichtet wird. 3. Die erhebliche Unempfindlichkeit der Moniliainvertase erhellt aus folgendem Verhalten. Aceton u. Ä. schädigen das Enzym bei kurzer Einw. nicht. Der unverdünnte Preſssaft verträgt eintägiges Erwärmen auf 33°; wenn FISCHER und LINDNER getrocknete Monilia bei eintägigem Digerieren bei 33° ihre Inversionskraft einbüſsen sahen, so liegt dieses an der Konzentrationsverminderung, durch welche das Enzym der schützenden Wrkg. anderer Kolloidstoffe und Elektrolyte entzogen wird. 4. Die armenische Milchzuckerhefe Mazun liefert einen Preſssaft, der Milchzucker unter Entw. von CO_2 zerlegt, und ein Dauerpräparat mittels Aceton, das aus Glucose und Laktose CO_2 bildet. Da E. FISCHERs Verss. dafür sprechen, daſs Disaccharide allgemein erst nach Hydrolyse zu den Manosacchariden vergären, muſs man auch die Ggw. einer Laktase annehmen. Ein auf Rohrzucker wirkendes Invertin enthält diese Milchzuckerhefe nicht.

Die sämtlichen hier erwähnten Enzyme gehören gleich der gewöhnlichen Hefenzymase zu den sog. Endoenzymen (HAHN), d. h. zu den nur im Zellinneren zu wirken bestimmten Fermenten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 167—75. 19/12. [24/10.] 1903. Berlin. Chem. Lab. der landw. Hochschule.) NEUBERG.

J. Arnheim, *Beiträge zur Kenntnis der Autolyse.* Um die Wrkg. des autolytischen Ferments auf organ-fremde Eiweiſskörper zu studieren, hat Vf. die Prodd. der Autodigestion von Kalbleber mit u. ohne Zusatz von Gelatine (50 g auf 250 g Leber) verglichen. Es zeigt sich, daſs die Gelatine unter B. von Peptonen und Glykokoll gespalten wird. In einzelnen Fällen wurde eine Verlangsamung der normalen Leberautolyse durch Gelatine beobachtet; die Konsistenzverhältnisse sind daran nicht schuld, da die durch Gummi arabicum in ähnliche Bedingungen versetzte Lsgg. sogar eine Beförderung der Autodigestion aufweisen. Neutralsalze (NaCl, KCl, NH_4Cl) äuſsern keinerlei Wirkung auf die Leberautolyse im Gegensatz zu der der Hefe, wo BUCHNER einen befördernden Einfluſs konstatiert hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 234—39. 19/12. [4/11.] 1903. Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) NEUBERG.

C. Beger, *Über den Stickstoffgehalt und die Löslichkeit stickstoffhaltiger Bestandteile in Pepsinsalzsäure sowohl im frischen wie im präparierten Hammelkot.* Durch eine Reihe von Arbeiten ist festgestellt, dafs Temperaturerhöhung auf die Löslichkeit der N-haltigen Bestandteile der Futtermittel von beträchtlichem Einfluſs sein kann. Diesem Umstande ist bei der Best. des Verdauungskoeffizienten im Kote Rücksicht zu nehmen, indem dieser durch Trocknung der Fäces einer Mischfutter-Öl-Periode im Durchschnitt nur 6,3% sinkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 176—81. 19/12. [24/10.] 1903. Hohenheim. Landw. Versuchsstation.) NEUBERG.

J. Hofbauer, *Die Aufnahme des Eisens durch die menschliche Placenta aus dem maternen Blute.* Vf. hat früher gezeigt, dafs der menschlichen Placenta die Fähigkeit zukommt, Fett aufzunehmen, u. hat auch die Wege dieser Fettresorption kennzeichnen können. Den einfach aus analytischen Daten zu folgernden Übergang des Eisens auf den Fötus hat Vf. mikrochemisch durch Überführung in Berlinerblau dartun und gleichzeitig zeigen können, dafs die Wege, die Fe und Fett nehmen, die gleichen sind. Bezüglich der histologischen u. mikroskopischen Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 240 bis 248. 19/12. [5/11.] 1903. Wien.) NEUBERG.

Rudolf Rosemann, *Der Alkohol als Nahrungsstoff.* Der A. ist kein notwendiger Bestandteil der Nahrung; aber zweifellos ein Nahrungsmittel, da seine chemische Spannkraft im Organismus in lebendige Kraft verwandelt wird, und er aufserdem imstande ist, andere Körper vor der Verbrennung zu schützen, wie sich aus der CO_2-Ausscheidung und der Wärmeabgabe des Organismus nach Einnahme von A. ergibt. Nur in dem einen Punkte, ob der A. eiweifssparend wirkt, sind die Ansichten noch geteilt, insofern MIURA die eiweifssparende Wirkung leugnet, während NEUMANN behauptet, dafs bei längere Zeit fortgesetztem Genuſs von A. dasselbe ebenso wie Fette und Kohlehydrate eiweifssparend wirkt. Zur Klärung der Frage stellt Vf. zwei Verss. an sich selbst an, indem er in einer Vorperiode die N-Bilanz bei bestimmter Ernährung feststellt; darauf wurde in der Alkoholperide eine gewisse Menge Kohlehydrate u. Fette aus der Nahrung weggelassen und durch eine äquivalente Menge A. ersetzt. In der Nachperiode wurde wieder dieselbe Nahrung gegeben wie in der Vorperiode; in der Kontrollperiode endlich wurde dieselbe Menge an Kohlehydraten u. Fetten fortgelassen wie in der Alkoholperiode, aber diesmal ohne jeden Ersatz.

I.		Tägl.	N-Ansatz
Vorperiode	1.—2.	Tag	+1,88
	3.—9.	„	+0,93
Alkoholperiode	1.—4.	„	+0,33
	5.—14.	„	+0,98
Nachperiode	1.—6.	„	+1,05
Kontrollperiode	1.—7.	„	—1,46

II.		Tägl.	N-Ansatz
Vorperiode	1.—9.	Tag	—0,89
Alkoholperiode	1.—4.	„	—2,09
	5.—10.	„	—0,84
Nachperiode	1.—5.	„	—0,37
Kontrollperiode	1.—4.	„	—2,37

Aus der Übereinstimmung in den Zahlen der zweiten Hälfte der Vorperiode und denen der zweiten Hälfte der Alkoholperiode geht hervor, dafs der A. bei längere Zeit fortgesetztem Genusse den von ihm vertretenen Fetten und Kohlehydraten sich gleichartig erweist. Aber auch in den ersten Tagen der Alkoholperiode zeigt sich der A., wenn auch in geringerem Grade eiweifssparend, da an diesen Tagen die N-Ausscheidung immer noch geringer ist wie in den Tagen der Kontrollperiode. Theoretisch schliefst sich daher der A. den anderen Nahrungsstoffen, den Fetten u. Kohlehydraten ebenbürtig an; in praktischer Hinsicht kommt er aber bei Gesunden als Nahrungsmittel nicht in Betracht, da er in gröfseren

Dosen genossen zweifellos giftige Wirkungen hat, wohl aber bei Kranken, denen entweder eine ganze Gruppe von Nahrungsmitteln, wie den Diabetikern, versagt ist, oder welche keine feste Nahrung zu sich nehmen können. Der A. ist aber nicht nur ein Nahrungsmittel, sondern auch ein Genufsmittel und wird als solches vor allem auch gebraucht. Die eigenartige Wirkung des A. ist in dieser Hinsicht durch keinen anderen Stoff zu ersetzen. Von einem allgemeinen Verbote des A. als Genufsmittel kann daher keine Rede sein; es mufs vielmehr der strengen Selbstbeobachtung einer jeden Person überlassen bleiben, wie weit sie in dem Genusse des A. gehen darf. (PFLÜGERs Arch. **100**. 348—66. 4/12. [25/9.*] 1903. Cassel. 75. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte.) KRÜGER.

J. Janssen, *Spektroskopische Untersuchung des Blutes.* Es wird darauf hingewiesen, dafs HENOCQUE die Geschwindigkeit der Reduktion des Oxyhämoglobins in ihrer Abhängigkeit von Ermüdung und Luftverdünnung mittels einer eigenen spektroskopischen Methode untersucht hat, und dafs die theoretischen Voraussetzungen durch seine Beobachtungen auf dem Mont Blanc bestätigt worden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1019. [14/12.* 1903.].) MITTASCH.

Arth. Kanger, *Über die Möglichkeit einer Steigerung der Harnsäureausscheidung bei Katzen durch Einfuhr reiner Harnsäure per os.* Der Harnsäuregehalt des Harnes von Katzen steigt nach Einfuhr von Harnsäure per os, jedoch wird nur ein geringer Teil des letzteren wieder ausgeschieden, während die Hauptmenge oxydiert wird. Die Ausscheidung der eingeführten Harnsäure geht am reichlichsten vor sich am ersten Tage nach Eingabe derselben, dauert aber mehrere Tage an, da erst nach 6—8 Tagen der Harnsäuregehalt des Harnes ein normaler wird. Bei einmaligen Gaben ist die Mehrausscheidung an Harnsäure bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Menge der eingeführten Harnsäure. Bei fortgesetzten gröfseren Gaben geht die Harnsäureausscheidung, unabhängig von der eingeführten Harnsäuremenge, nicht über ein gewisses Maximum hinaus, welches das 2,5—3fache der normalen Ausscheidung erreicht. Bemerkenswert ist, dafs fortgesetzte Gaben von 0,5 g Harnsäure bei Katzen Speichelflufs erregen. — Um nach der HOPKINSschen Methode zur Best. der Harnsäure in allen Fällen genaue Resultate zu erzielen, ist es nötig, den Ammonuratnd. 24 Stunden stehen zu lassen. (PFLÜGERs **100**. 428 bis 441. 4/12. 1903. Odessa. Pharmak. Inst. d. kais. Neuruss. Univ.) KRÜGER.

Frz. Hupfer, *Einwirkung von Chinasäure auf die Ausscheidung der Harnsäure und Hippursäure. Entgegnung an Dr. Weifs.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung von WEISS (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 198; C. **1903**. I. 1427, vergl. auch C. **1903**. I. 728), dafs die negative Beeinflussung der Harnsäureausscheidung auf individueller Eigentümlichkeit beruhe; er beruft sich auf Verss., die an zwei weiteren Personen angestellt wurden, u. auf die gleichfalls negativen Resultate von FÖRSTER und ULRICI. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 315. 19/12. [7/11.] 1903.) NEUBERG.

A. Kanitz, *Antifermente. Schlufswort zu meiner Polemik mit E. Weinland in der „Zeitschrift für Biologie".* Vf. wiederholt zur Orientierung der Leser des PFLÜGERschem Arch. seine in der „Z. f. Biolog." (vgl. C. **1903**. II. 517 u. 1456) veröffentlichte Polemik mit WEINLAND. (PFLÜGERs Arch. **100**. 442—50. 4/12. 1903.) KRÜGER.

Albert Müller u. **Paul Saxl**, *Über die Chlorausscheidung im Harn und ihre Beziehung zur Verdauung.* Vorläufige Mitteilung. Um nähere Aufschlüsse über Resorptions- und Sekretionsvorgänge im Magendarmtrakt zu gewinnen, wurde die stündliche NaCl-Ausscheidung durch die Nieren in einer Reihe von Versuchsperioden am Menschen studiert, bei welchen mit Zahl u. Zeit der Mahlzeiten, mit

dem NaCl-Gehalt der Nahrung und Art der Kost etc. gewechselt wurde. NaCl-Gehalt des Harnes wurde nach VOLHARD, die Gesamtmenge der festen Bestandteile aus spez. Gew. und der VIERORDTschen empirisch ermittelten Zahl 2,2337 berechnet und nach Abzug des NaCl als „Stickstoffausscheidung" in Rechnung gebracht. Die „Stickstoffausscheidung" steigt in allen Fällen nach den Mahlzeiten — abgesehen von geringen Schwankungen — ganz kontinuierlich und langsam. Ebenso steigt die NaCl-Ausscheidung nach den Mahlzeiten, dann folgt aber eine tiefe, mehrere Stunden anhaltende Senkung, welche wiederum von einer Steigung abgelöst wird; letztere wird durch die nachfolgende Mahlzeit noch erhöht. Nur nach dem Abendessen bleibt die Steigerung der NaCl-Ausscheidung bemerkenswerterweise aus; doch ist die regelmäfsige Senkung auch hier wahrzunehmen. — Die Steigerung der NaCl-Ausscheidung nach der Mahlzeit steht im Zusammenhang mit der Resorption der Chloride vom Magen her; die darauffolgende Senkung entspricht dem Verbrauch des Blutes für die Salzsäureb. im Magen; die abermalige Steigerung geht parallel der NaCl-Resorption im Darmtrakt. (Centr.-Bl. f. Physiol. 17. 497—503. 5/12. [24/11.] 1903. Wien.) KRÜGER.

Julius Arnheim und **Adolf Rosenbaum**, *Ein Beitrag zur Frage der Zuckerzerstörung im Tierkörper durch Fermentwirkung (Glykolyse).* Die Vff. haben auf Grund des bekannten Versuches von MINKOWSKI und v. MEHRING über die Wirkung des Pankreas auf die Zuckerausscheidung im Organismus Verss. angestellt, ob dieses Organ durch innere Sekretion ein intrazelluläres Enzym an die Gewebe abgibt, das einen Abbau des Zuckermoleküls bewirkt. Unabhängig von COHNHEIMs grundlegender Arbeit, haben die Vff. folgende Resultate erhalten. Durch Verss. in dem von STOKLASA beschriebenen App. u. dem BUCHNERschen Gärungskölbchen wurde, im Gegensatz zu COHNHEIM, konstatiert, dafs jedes tierische Gewebe glykolytische Kraft hat, die durch das Pankreas in noch unbekannter Weise erheblich verstärkt wirkt. Einen besonderen technischen Fortschritt bei der Anstellung solcher Verss. bedingt die Übertragung des von E. BUCHNER inaugurierten Verf. der Herst. von Hefedauerpräparaten mittels Aceton auf die tierischen Gewebe. Mit diesen Acetonpräparaten kann viel leichter Sterilität erreicht werden, bei der die Vff. übrigens niemals die B. von A. beobachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 220—33. 19/12. [4/11.] 1903. Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) Neuberg.

Emil Fromm und **Paul Clemens**, *Über das Schicksal cyklischer Terpene und Kampfer im tierischen Organismus. IV. Mitteilung. Über das Verhalten des Sabinols im Tierkörper.* FROMM u. HILDEBRANDT haben früher beobachtet (Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 579; C. **1901**. II. 1273), dafs Sabinol im Tierkörper eine „Glucuronsäurepaarung" eingeht. Die Unmöglichkeit, dafs Sabinolglucuronsäurefraktion der Kaninchenharne durch totale Oxydation des Glucuronsäureesters in *Tanacetogendicarbonsäure* zu verwandeln, hat die Vf. veranlafst, die Reindarstellung der Sabinolglucuronsäure zu versuchen. Bei der üblichen Fraktionierung mit Bleisalzen findet sich die fragliche Verb. in der Bleiessigfällung. Bei der Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren wird sie hieraus am besten durch Umsetzung mit Schwefelbarium in das Ba-Salz verwandelt, das durch fraktionierte Fällung mit A. u. Aceton von Verunreinigungen, insbesondere $BaCl_2$, befreit wird. Weder das amorphe Bariumsalz, noch die hieraus über die Bleiverb. bereitete und durch Lösen in Ä. gereinigte, gleichfalls amorphe, blasige, freie S. zeigten auf Sabinolglucuronsäure stimmende Werte. Auch ein anderes Salz konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Da durch die Überführbarkeit in p-Cymol durch Dest. mit verd. H_2SO_4 die Integrität des Sabinolrestes dargetan ist, können Veränderungen nur den vermeintlichen Glucuronsäurerest betreffen. Der Nachweis der Glucuronsäure gelang nicht in Form der

p-Bromphenylhydrazinverb., die Zerlegung mit überschüssiger Schwefelsäure von 10% ergab nur vollständig zersetzte Lagg. Erst als nach Vorschrift von NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3317; C. **99**. II. 767) die Menge der zur Spaltung erforderlichen H_2SO_4 auf ein Minimum herabgesetzt wurde, konnten Kristalle erhalten werden, die sich bei 145° bräunen u. bei ca. 168° schmelzen (also 5° niedriger als Glucuronsäurelakton); die Analysen liegen in der Mitte zwischen den Werten für $C_6H_8O_6$ u. $C_6H_{10}O_6$. Da die übrigens nicht analysierte Semicarbazidverb. der neuen Substanz bei 205° statt bei 188°, wie GIEMSA für das Glucuronsäuresemicarbazon angibt, schmilzt, sind die Vff. geneigt, die Bindung des Sabinols im Tierkörper an eine von der gewöhnliche Glucuronsäure verschiedenen Substanz, an eine Penturonsäure der Formel $C_5H_8O_6$, anzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 251—62. 19/12. [15/11.] 1903. Freiburg i/B. Medizin. Abteil. des chem. Univ.-Lab.) NEUBERG.

M. Totze, *Einige Versuche über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus.* Bei den Verss. über das Verhalten des Morphins im Organismus wurden die Organe und tierischen Fll. nach dem MARQUISschen Verf., Ausschwenkung mittels Essigäther, behandelt u. der Nachweis des Morphins mit dem MARQUISschen Reagens, Formaldehydschwefelsäure, geführt. Nach Injektion von 0,01 g Morphin sulfur. an Fröschen konnten reichliche Mengen unveränderten Morphins im Harne nachgewiesen werden, während die Unters. der Leber und des Darmkanales nichts ergab. Bei einem anderen Frosche, der nach Injektion von 0,06 g Morphium sulfur. getötet wurde, konnten 0,005 g Morphin im Darmkanal nebst Leber, 0,004 g im Fleische nebst Knochen und 0,002 g in der Haut nachgewiesen werden. Abgesehen von der mit dem Harne ausgeschiedenen Menge Morphins konnten demnach 24,5% der injizierten Menge wiedererhalten werden. Von 1 g Morphin sulfur., welches einem Hunde eingespritzt wurde, konnten 13,6% aus den Organen und dem Harne wiedergewonnen werden, und zwar 4,27% aus dem Harne, 1,87% aus Dickdarmschleimhaut, 3,2% aus Magenschleimhaut, 1,86% aus dem Blute und 2,4% aus Milz. Bei einem Kaninchen, welches 0,4 g Morphin sulfur. subkutan und nach 24 Stunden noch einmal dieselbe Dosis erhalten hatte, fanden sich 20,26% des Morphins im Organismus und den Ausscheidungsprodd. vor, auch hier wieder hauptsächlich im Harne, Magen- und Darmschleimhaut. Von 6,5 g Morphin sulfur., welches einem Kaninchen zur Erzeugung einer protrahierten Vergiftung innerhalb 12 Tagen in aufsteigenden Dosen von 0,4—0,8 g pro die gegeben wurde, konnten im ganzen 10,6% wiedergefunden werden; davon waren 6,5% mit dem Harne und 1,23% mit dem Kote ausgeschieden; ferner fanden sich: in der Dünndarmschleimhaut 0,37%, in der Dickdarmschleimhaut 0,57%, in der Magenschleimhaut 0,74%, im Blute 0,18%, im Herzen 0,25%, im Mageninhalt 0,16% und im Blinddarm mit Inhalt 0,54%. „Umgewandeltes" Morphin, welches mit dem MARQUISschen Reagens eine graugrüne Färbung gibt, wurde in der Leber von 2 Versuchstieren gefunden. — Aus den Verss. ergibt sich, dafs als Ausscheidungsorgane des verabreichten Morphins vor allem die Nieren, dann Dickdarm u. Magenschleimhaut, bei Kaninchen auch der Blinddarm in Betracht kommen. Die Ausscheidung durch die Nieren erfolgt schnell, die durch Magen- und Darmschleimhaut langsam. Es scheint, dafs bei akuter Vergiftung ein beträchtlicher Teil des Morphins schnell aus dem Blute entfernt und dadurch Gehirn und Rückenmark geschützt wird. Die Entfernung aus dem Blute geschieht durch Fixation in Organen, wie Nieren, Speicheldrüsen, Magen- und Darmschleimhaut, welchen das Alkaloid wenig zu schaden vermag. (Chem.-Ztg. **27**. 1239—43. 19/12. 1903. Rostock. Inst. für Pharmak. u. physiol. Chem.) KRÜGER.

Gottwald Schwarz, *Über die Wirkung der Radiumstrahlen.* (*Eine physiologisch-chemische Studie am Hühnerei.*) Als radioaktive Substanz diente eine aus der

Braunschweiger Chininfabrik bezogene Radiumkapsel, welche in einer Messinghülse etwa 2 cg Radiumbromid, zwischen einer Glimmerplatte und einem Ebonitpflöckchen befestigt, enthält. Läfst man eine solche Kapsel in befestigter Lage 144 Stunden im Dunkeln auf ein Hühnerei einwirken, so zeigen sich an letzterem folgende Veränderungen: Eine leichte Bräunung der Kalkschale, entsprechend der Stelle der maximalen Bestrahlung. Keine Veränderung der Schalenhaut. Leichte Eindickung und Häutchenbildung am Weifsei, aber keine Koagulation oder Gelatinierung. Durchscheinend grünlichgraue Verfärbung einer 4 mm im Diameter betragenden Stelle am Dotter. Diese Stelle des Dotters ist sehr starr und kann mit der Pinzette aus der übrigen weichen Umgebung herausgehoben werden. Sie erzeugt schwachen Geruch und starken, widerlichen Geschmack nach schlechtem Lebertran. Die Veränderungen des Eies durch Radiumstrahlen gehen auch in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich. — Die Bräunung der Schale beruht auf einer Zers. der organischen Grundsubstanz der Schale. Die Verfärbung des Dotters zeigt Zers. des Luteïns und der Geruch und Geschmack nach schlechtem Lebertran Zers. des Lecithins an. (PFLÜGERs Arch. **100**. 532—46. 17/12. 1903. RÖNTGEN-Lab. des Wiener k. k. allgem. Krankenh.) KRÜGER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Max Rubner, *Energieverbrauch im Leben der Mikroorganismen.* Vf. geht auf die quantitative Seite dieser Frage ein und sucht dieselbe durch 2 Methoden zu lösen: a) die Differenzmethode durch die Best. der Verbrennungswärme eines Nährbodens vor dem Wachstum von Keimen und nach dem Wachstum, b) die direkte Methode durch Messung der entwickelten Wärme während des Lebensprozesses selbst. Vf. kritisiert diese Verff. an der Hand der damit gemachten Erfahrungen und gibt den Weg an, den man bei Unters. des Kraft- und Stoffwechsels von Bakterienkulturen innezuhalten hat. Sie beschränkt sich bei flüssigen Kulturen (und Extrakt) auf die Feststellung der kalorimetrischen Werte des Nährbodens, nach beendigter Kultur auf die Scheidung der Ernte von dem Nährboden unter gleichzeitiger Unters. beider. Einwandfrei ist das Verf. nur dort, wo bei dem Eintrocknen des Extrakts verbrennliche Prodd. nicht zu Verlust gehen. Zur Abscheidung der N-Bestandteile empfiehlt Vf. auch hier wieder die Fällung durch Ferriacetat. Jedenfalls zählt Vf. eine Methodik zur Unters. der energetischen Verhältnisse bei den Bakterien und anderen verwandten Organismen zu den lösbaren Aufgaben. (Arch. f. Hyg. **48**. 260—311. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

A. Van Delden, *Beitrag zur Kenntnis der Sulfatreduktion durch Bakterien.* Die Reduktion von Sulfaten durch Mikrospira desulfuricans und aestuarii ist ein Vorgang, der nur anaerob in einem Medium, das aufser Sulfaten noch eine geeignete organische Nahrung enthält, möglich ist. Obwohl die erhaltenen Ermittlungen sich nur auf leicht oxydierbare Körper beziehen, wie Laktate und Malate, zeigen sie doch zur Genüge, dafs sehr verschiedene organische Stoffe mittels des Luftsauerstoffs oxydiert werden können, so dafs dieser O bei der Selbstreinigung der WW. und bei der biologischen Reinigung von Abww. wirksam ist, wie der Nitratsauerstoff. Die Denitrifikation, die in dieser Hinsicht näher von VAN ITERSON (Versl. van de Kgl. Akad. van Wettensch. Amsterdam **1902**. 135) studiert wurde, findet also ein biologisches Analogon in der Sulfatreduktion; beide Vorgänge finden bei Abwesenheit des freien O statt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 81—94. 113—19. Bakter. Lab. Polytechn. Hochsch. Delft.) PROSKAUER.

E. Löwenstein, *Über Katalasen in Bakterienfiltraten.* In den sterilen Bakterienfiltraten (von Diphtheriebacillen und Staphylokokken) sind Körper enthalten, welche die Rk. der Löwschen Katalasen zeigen. Die Entgiftung des Toxins geht unabhängig von diesen vor sich. Die Entgiftungsweise durch das Antitoxin ist eine völlig andere, als die durch H_2O_2; durch letzteres wird das Gift völlig zers. Das Antitoxin kann aus dem neutralen Gemisch Toxin-Antitoxin durch H_2O_2 wieder frei gemacht werden. (Münch. med. Wchschr. **50**. Nr. 50. Serotherap. Inst. Wien. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Gerda Troili-Petersson, *Studien über die Mikroorganismen des schwedischen Güterkäses.* Obligate Anaeroben wurden nur ausnahmsweise angetroffen. Tyrothrixbacillen sind in guten schwedischen Güterkäsen in sehr geringer Menge vorhanden; Schimmelpilze und Oidium lactis kommen im Innern der Käse kaum vor und sind also für die Reifung ohne Bedeutung. Milchsäurebildende Bakterien waren in allen morphologischen Gruppen vertreten; ebenso peptonisierende; labproduzierende Arten, welche die Milch ohne Säuerung koagulieren, wurden unter den Staphylokokken gefunden. Torulaarten kamen in allen jungen Käsen in geringer Menge vor, in älteren waren sie seltener. Gasbildende Bakterien fanden sich in geringer Anzahl. — Alter und junger Käse erwiesen sich ziemlich verschieden; in jungen Käsen wurden Hefen und peptonisierende Kokken und Kurzstäbchen häufiger angetroffen. In Bezug auf Bakterienmengen und mkr. Befund gibt die Abhandlung sehr Ausführliches an. Die Bakterien liegen im Käse in Kolonien von recht verschiedener Form u. Größe; Bakterium dimorphum 5 u. Bakt. curvatum 8 erwiesen sich morphologisch beachtenswert. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 120—43. 207—15. Hyg. Inst. Stockholm u. Molkereilab. Åtiridaberg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Julius Lewkowitsch, *Einige indische Öle. Pongamöl*, auch Kassugoo-Korung-Kagoo-Öl genannt, ist zu 33% in den bohnenartigen Früchten des Baumes Pongamia glabra Vent (= Dallbergia arborea Roxb) enthalten. Es dient in Indien zu Beleuchtungs- und medizinischen Zwecken. Selbst mit Ä ausgezogenes Öl hatte D_{40}. 0,9352, 178 Verseifungszahl, 94,0 Jodzahl 9,22% Unverseifbares. F. der reinen Fettsäure 44,4%, Refraktion im Butyrometer 78,0°, 3,05% freie Fettsäure als Ölsäure. Eine aus Indien bezogene Probe hatte D^{40}_{40}. 0,9240 D^{15}_{15} 0,9369, 183,1 Verseifungszahl, 89,4 Jodzahl, 1,1 REICHERT-MEISSLsche Zahl, 6,96% Unverseifbares, Refraktion 70,0°, 0,5% freie S. als Ölsäure. *Margosaöl* (= Veepa-Veppam-Neem-Öl) ist in den Früchten des Baumes Melia azedarach (= M. Azadirachta indica Juss.) enthalten. Die übersandte Probe hatte D^{40}_{40}. 0,9023, D^{16}_{16}. 0,9142, 196,9 Verseifungszahl, 69,6 Jodzahl, 1,1 REICHERT-MEISSL'sche Zahl, Refraktion 52°, Titer der Fettsäuren 42,0°. Eine zuverlässige Probe von *Behenöl* (von Moringa pterygospermas. oleifera) hatte D^{15}_{15}. 0,9127, 72,2 Jodzahl, 97,5 Jodzahl der fl. Fettsäuren, Refraktion 50,0°. Der bei 0° ausgeschiedene und abfiltrierte Teil einer anderen Probe hatte D^{15}_{15}. 0,9184, 109,9 Jodzahl, 59,0° Refraktion, der fl. Teil D^{15}_{15}. 0,9200, 111,8 Jodzahl, 60,5° Refraktion. (The Analyst **28**. 342—44. Des. [4/11.] 1903.) WOY.

W. Fahrion, *Über die Zusammensetzung des Leinöls und über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren.* Vf. bespricht die wichtigsten, die Zus. des Leinöls behandelnden Veröffentlichungen, unter denen die von MULDER und HAZURA besondere Beachtung verdienen. HAZURA hat die Zus. der Leinölsäure zu 5% Ölsäure, 15% Linolsäure, 15% Linolensäure und 65% Isolinolensäure berechnet. Auf Grund ausführlich mit-

geteilter Verss. kommt Vf. auf folgende Zus. des von ihm untersuchten Leinöls, die zwar immer nur als annähernd zu betrachten ist, jedoch der Wahrheit näher kommen dürfte, als die von HAZURA angenommene Zus.: 0,8% Unverseifbares, 8,0% Palmitin- und Myristinsäure, 17,5% Ölsäure, 26,0% Linolsäure, 10,0% Linolensäure, 33,5% Isolinolensäure, 4,2% Glycerinrest, C_3H_5. Bei der VARENTRAPPschen Trennung der festen und fl. Fettsäuren durch Extraktion der Bleisalze mit Ä. geht nicht nur, wie schon MULDER gefunden hat, ein Teil der gesättigten Bleisalze in den Ä. über, sondern ein Teil der ungesättigten Bleisalze bleibt ungelöst zurück. Durch Fällung mit Ba-Acetat ist eine Isolierung der festen Fettsäuren aus Leinöl auch bei mehrfach wiederholter Fällung nicht ausführbar. HEHNER unn MITCHELL haben (The Analyst **23**. 310; C. **99**. I. 381) die Bromierung des Leinöls zur Benutzung als Identitätsrk. desselben vorgeschlagen. Hierbei müssen jedoch angewandte Äthermenge und Bromüberschuſs genau berücksichtigt werden, da die Ausbeute an Hexabromlinolensäure mit beiden sehr erheblich wechselt. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1193—1201. 15/12. 1903.) WOY.

E. W. Mann, *Lebertran und seine Verfälschungsmittel.* Die Ergebnisse einer vergleichenden Unters. der als Verfälschungen des Lebertrans in Betracht kommenden Trane sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Während die Schwefelsäureprobe der British Pharmakopoeia völlig wertlos ist, scheint das Salpeter-Schwefelsäuregemisch nur bei echtem Lebertran die charakteristische, lebhaft lachsrosa Färbung zu geben. Die letztere Probe besteht darin, daſs man 1 Tropfen eines k. Gemisches von 2 Tln. HNO_3 und 1 Tl. H_2SO_4 zu 15 Tropfen des Öles zufließen läſst. — Brusmer und Hoi sind norwegische Bezeichnungen:

	D.	Jodzahl	Säurezahl	Verseifungszahl	Unverseifbares	REICHERTsche Zahl für 2,5 g
Norw. Lebertran .	0,9262	147,79	0,36	184,1	7,74	2,0
Neufundl. Lebertran	0,9258	139,25	0,45	188,4	9,87	2,0
Japan. Lebertran .	0,9252	134,96	1,40	186,7	7,18	1,4
Walfischtran . . .	0,9192	92,38	2,08	188,6	7,70	0,4
Haifischtran . . .	0,9290	143,50	6,09	188,5	5,46	0,8
Schellfischtran . .	0,9318	160,00	2,67	191,2	2,42	1,1
Köhlerfischtran . .	0,9272	139,10	1,35	186,1	6,52	0,7
Robbentran . . .	0,9275	123,40	2,79	194,5	3,60	2,5
Dugongtran . . .	0,9203	66,60	2,39	197,5	3,74	2,5
Langfischtran . .	0,9231	122,80	0,29	181,6	6,44	0,7
Minhadentran . .	0,9301	145,80	2,50	186,1	6,73	2,2
Hoitran	0,9186	116,60	0,18	164,7	15,06	1,8
Brusmertran . . .	0,9222	130,11	0,13	180,4	4,92	1,9

(Pharmaceutical Journal [4] **17**. 840. 5/12 1903.) DÜSTERBEHN.

Emile Manceau, *Über die chemischen Eigenschaften der Weine, welche von vom Meltau befallenen Weinstöcken stammen.* In der Absicht, den Einfluſs des Meltaues auf die chemische Zus. des Weines zu studieren, hat Vf. 3 gleichgroſse, mit den gleichen Reben bepflanzte Parzellen teils gar nicht, teils dreimal, teils vierzehnmal geschwefelt, um auf diese Weise direkt vergleichbare Weine zu erhalten und zugleich feststellen zu können, ob und wie weit die Kupfersalze die Zus. des Weines beeinflussen. Es stellte sich heraus, daſs der Einfluſs des Meltaues ein deutlich merkbarer ist, während ein Einfluſs des Schwefelns nicht mit Sicherheit festzustellen war. Die Weine der vom Meltau befallenen Reben unterscheiden sich von den anderen n. Weinen durch einen geringeren Gehalt an A. und Mineralstoffen (nicht

aber an P_2O_5 und K_2O) und durch einen höheren Säuregehalt, ganz besonders aber durch eine Zunahme des Gehalts an albuminoiden Substanzen, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

	Most		Wein	
	Gesamt-N	NH_3-N	Gesamt-N	NH_3-N
Vom Meltau befallener Teil	1,470	0,172	0,860	0,024
3 mal geschwefelter Teil	0,940	0,164	0,456	0,011
14 mal geschwefelter Teil	0,800	0,150	0,360	0,010

(C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 998—1000. [7/12.* 1903.*].) DÜSTERBEHN.

Wladimir Tichomirow, *Untersuchungen über den russischen Safran.* Vf. beschreibt unter Beifügung von 23 Abbildungen den in Transkaukasien, Gouvernement Elisabethpol, und Nordpersien angebauten Safran von Crocus Pallasii und Crocus speciosus Marschall-Bieberstein und bezeichnet den Safran der ersteren Art als vorzüglich, den der zweiten Art als gut. Die letztere Crocusart sei daher aus der Reihe der Verfälschungen zu streichen. (Arch. der Pharm. **241**. 656—68. 15/12. [24/9.] 1903. Moskau.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Ed. Hirschsohn, *Über Knochenteer* (*Oleum cornu cervi seu animale foetidum*). Reiner Knochenteer ist in Aceton, Amylenhydrat, 95 u. 90%ig. A., Amylalkohol, Anilin, Ä., Bzl., Chlf., Paraldehyd, Provenceröl, CS_2, Terpentinöl u. CCl_4 vollkommen, in Eg. fast vollkommen, in Bzn. unvollkommen, in Aldehyd trübe l., zeichnet sich also durch seine leichte Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln aus und nähert sich darin dem Tannenteer. Der gelblich gefärbte, wss. Auszug des Knochenteers (1 : 10) reagiert alkal., gibt mit Anilin und HCl (5 ccm Teerwasser, je 2 bis 3 Tropfen Anilin u. HCl) keine Furfurolrk., mit 1‰ig. Eisenchloridlsg. eine gelbrote Färbung u. mit Bromw. einen Nd. Der PAe.-Auszug (1 : 20) färbt sich beim Schütteln mit einer 1‰ig., wss. Kupferacetatlsg. rötlich. — Bei einigen billigen Mustern von Knochenteer, die sich in 95 u. 90%ig. A., Aceton, Anilin u. Eg. nur unter Abscheidung von Öltropfen lösten, konstatierte Vf. eine Verfälschung mit 20% Rohnaphta oder Naphtarückstand. (Pharm. Centr.-H. **44**. 867—68. 10/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Henry G. Greenish, *Beitrag zur Pharmasie der Kamillenblüten.* Vf. konstatierte, daſs der Bitterstoff der Kamillen, die Antheminsäure, durch Erhitzen mit W. zersetzt wird. Es ergibt sich hieraus, daſs bei der Bereitung wss. Auszüge ein Erhitzen zu vermeiden ist. Vf. schlägt vor, zur Herst. eines Extrakts die Droge mit 70%ig. A. zu erschöpfen u. das Perkolat unter vermindertem Druck einzudampfen. (Pharmaceutical Journal [4] **17**. 878—79. 12/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

John C. Umney, *Die Asche gewisser Drogen.* Vf. kritisiert die kürzlich von CHATTAWAY u. MOOR veröffentlichten Grenzwerte für den Aschengehalt einer Reihe von Drogen, soweit diese Werte mit den von ihm und BARCLAY aufgestellten nicht übereinstimmen. (Pharmaceutical Journal [4] **17**. 879—80. 12/12. 1903.) DÜSTERB.

Edmund Weis, *Über eine eigentümliche Verfälschung von Asa foetida.* Vf. berichtet über einen zweiten Fall (vergl. G. FREERICHS, Apoth.-Ztg. **16**. 21) einer Ver-

fälschung von aus Afghanistan stammender Asa foetida mit Kalkspatkristallen. (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 1349—51. 19/12. 1903. Wien. Pharmakol.-pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Dyspeptine* nach Dr. HEPP ist reiner, natürlicher Magensaft, welcher gesunden Schweinen mittels der PAWLOWschen Magenfistel entnommen wird. — *Frostinbalsam* ist eine Lsg. von 1 Tl. Tannobromin in 10 Tln. 4%ig. Kollodium, der 1 Tl. A. u. 0,5 Tle. Benzoetinktur zugesetzt sind. *Frostinsalbe* ist eine 10%ig. Bromokollresorbinsalbe. Letztere dient zum Bedecken offener, ersterer zum Bepinseln noch nicht aufgebrochener Froststellen. — *Gastricin* nach J. TRAUB ist ein Gemisch aus je 1 Tl. Ammon. carbonic. u. Ammon. chlorat., 6 Tln. Kal. bitartaric., 2 Tln. Tart. natronat., je 5 Tln. Lapid. cancror. u. Magnes. lactic., je 3 Tln. Magnes. carbonic., Natr. chlorat. u. Natr. sulfuric., 10 Tln. Magnes. citric. u. 60 Tln. Natr. bicarbonic. — *Tannobromin* ist der nach dem D.R.P. Nr. 125305; C. **1901**. II. 1138 dargestellte Dibromtanninformaldehyd. — *Typhusdiagnostikum* Ficker besteht aus einer besonders vorbehandelten und abgetöteten Typhuskultur und dient zur Anstellung der GRUBER-WIDALschen Rk. — *Arhovin* ist ein Additionsprod. des Diphenylamins u. Thymylbenzoesäureäthylesters folgender Zus.: $C_{10}H_{13}\cdot C_6H_4\cdot COOC_2H_5\cdot NH(C_6H_5)_2$. Kp. 218°, D. 1,055, unl. in W., l. in A., Chlf. u. Ä., Geruch aromatisch, Geschmack kühlend-brennend. Wird als inneres Antigonorrhoikum empfohlen. — *Scabiol*, ein neues Antiscabiosum, ist eine rotbraune, geruchlose Fl., die neben A. u. Seife 20% Styrax enthält. — *Sirsol* ist ein neuer Name für das Sirosol von REICHOLD & Co. — *Chlorhydromethylarsinsaures Lithium*, $CH_3AsHCl(LiO)_2O$, aus Lithion u. der durch Eindampfen der Methylarsinsäure mit HCl entstehenden, in W. ll. Chlormethylarsinsäure, $CH_3AsHOOHCl$; zerfließliche, in W. u. A. sll. Kristalle, beständiger als das analoge Methylarsinat u. die Kakodylverbb., wird daher im Verdauungstraktus nicht zers. — *Pyoluène* wird das Oxymethylallylsulfocarbimid genannt, welches die gleichen bakteriziden Eigenschaften besitzen soll, wie das Sublimat, nicht ätzend u. nicht giftig wirken soll u. in W., A. und Glycerin löslich ist. (Pharm. Zeitung **48**. 1001. 1012. 1036. 12/12. 16/12. 23/26/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

O. Langkopf, *Liquor ferri subacetici*. Vf. hat sich eingehend mit dem Liquor ferri acetici beschäftigt, um die Ursache der geringen Haltbarkeit dieses Präparates aufzufinden. Seine Unterss. hatten folgendes Ergebnis: 1. Der Liquor ferri subacetici des D. A. B. III. enthält infolge seiner Bereitungsweise stets Spuren von Ammoniumacetat. — 2. Derselbe ist dauernd haltbar, wenn die Aufbewahrung in säurebeständigen Flaschen aus böhmischem Glase erfolgt. — 3. Die Zers. beim Kochen wird durch Spuren von Ammoniumacetat bewirkt. — 4. Ein völlig ammoniakfreier Liquor — bereitet durch Auswaschen des $Fe(OH)_3$ zum Schluſs durch heiſses W. und Lösen des ammoniakfreien Prod. in der entsprechenden Menge 95%iger Essigsäure — wird beim Kochen nicht zersetzt. (Pharm. Zeitung **48**. 1049—50. 30/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Ed. Hirschsohn, *Über Hydrargyrum carbolicum*. Je nach der Konzentration der Lagg. und der Art der Darst. werden Präparate von sehr verschiedener Färbung erhalten. Die vom Vf. zur Erzielung eines gleichmäſsigen Prod. unternommenen Verss. führten zu folgendem Verf. Eine Lsg. von 20 g Phenol und 8 g NaOH in 40 ccm dest. W. wird mit einer bis zum Kp. erhitzten Lsg. von 27 g $HgCl_2$ in 600 ccm W. versetzt, der Nd. nach dem Erkalten der Fl. durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Chlorrk. ausgewaschen und bei mäſsiger Wärme getrocknet. Das Präparat ist farblos, löst sich beim Kochen in 10%ig. Natronlauge und in

HCl von der D. 1,12 klar auf u. gibt mit Ammoniakfl. (D. 0,96) unter vorherigem Aufquellen eine dicke Lag. Hg-Gehalt: 66,35—66,86%. (Pharm. Centr.-H. **44**. 921 bis 922. 31/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Constantin Kollo, *Der Identitätsnachweis organischer Arzneimittel gestützt auf Immediatanalyse.* (Fortsetzung von C. **1903**. II. 690 u. 899.) In der früher angegebenen Weise charakterisiert Vf. das Chloralformamid, Gallacetophenon (Trioxyacetophenon, Alizaringelb C), Orexin (Phenyldihydrochinazolin), Amylenhydrat, Thymol, Aristol (Dithymoldijodid) und Resorcin. (Forts. folgt.) (Pharm. Post **36**. 760—61. 1903. Bukarest.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

R. Ulbricht, *Beiträge zur Kenntnis der kalkreichen natürlichen Vorkommnisse der Provinz Brandenburg.* Nach einer ausführlichen Beschreibung des Untersuchungsganges teilt Vf. außer der tabellarisch wiedergegebenen chemischen Zus. die Verhältnisse der Fundorte, die Mächtigkeit etc. der VV. und die Ergebnisse der mechanischen Unters. von zahlreichen Wiesenkalken, Kalkmergeln, einigen Kreideproben, einem Diluvialmergel, einem Düngegips, sowie von einigen Kalksteinen und gebrannten Kalken mit. (Landw. Jahrbb. **32**. 521—57.) MACH.

Carlo Montanari, *Über den Nährwert des Destillationsrückstandes des Alkohols aus türkischem Weizen.* Derselbe zeigte bei der Analyse, in % auf Trockensubstanz berechnet, folgende Zusammensetzung:

Fett (mit PAe. extrahiert)	9,356	Gesamtprotein	29,625
Rohasche	5,100	Protein, verdaulich nur mit Pepsinlösung	3,375
Phosphor	0,743	Protein, verdaulich mit Pankreasflüssigkeit	3,593
Gesamtstickstoff	5,460	Protein, unverdaulich (Nuklein)	26,032
Protein-N (Methode SESTINI)	4,720		
Protein-N (Methode STÜTZER)	4,760		

In demselben findet sich demnach eine ganze Menge unverdaulichen Proteïns. Bei der Bewertung eines Futtermittels wird man sich daher nicht einfach mit der Best. des Gesamtproteïns begnügen dürfen, sondern, um Täuschungen zu vermeiden, immer den unverdaulichen Anteil desselben ermitteln müssen. Die Nukleïne sind bekanntlich so widerstandsfähig, daß sie durch den Verdauungsapp. unserer Haustiere gehen, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 751—55. [27/5. 1903.] Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

O. Lemmermann und **G. Linkh**, *Über den Einfluß der Futtermittel auf die Milchsekretion und die Zusammensetzung der Milch.* Nach einer eingehenden kritischen Würdigung der einschlägigen Arbeiten berichten Vff. über eigene Verss., durch die geprüft werden sollte, ob bei reichlicher Zufuhr von verdaulichen Nährstoffen und Verabreichung eines Grundfutters (Rüben, Kartoffeln, Luzernehen), das an und für sich frei von spezifische Wirkungen zeigenden Futterstoffen ist (die fehlenden Nährstoffe wurden durch Troponeiweiß, Margarinefett und Kartoffelstärke ersetzt), Änderungen in der Milchsekretion und der Zus. der Milch hervorgerufen werden, wenn an Stelle eines Teiles der Nährstoffe solche Futtermittel verabreicht werden, denen man bisher spezifische Wirkungen zugeschrieben hat. Hierzu wurden verwendet Palmkernkuchen, Kokoskuchen, getrocknete Biertreber und ein Gemisch von Kümmel, Fenchel, Anis u. Wacholder. Vff. ziehen aus ihren Unterss. folgende Schlüsse: Die geprüften Futtermittel haben außer ihrer Nährstoffwirkung noch

eine geringe spezifische Wirkung ausgeübt, die jedoch nicht durchweg gleichmäfsig eingetreten ist, da dasselbe Futtermittel, das bei dem einen Tiere in spezifischer Weise wirkte, bei einem anderen Tiere wirkungslos blieb; die Tiere reagieren also je nach ihrer Individualität verschieden auf die Futterstoffe. Die spezifische Wirkung hat sich hauptsächlich in einer geringen Zunahme des Milchertrages, bezw. in einer Verzögerung der Abnahme des Ertrages infolge der Laktation geäufsert, doch war diese Wirkung in allen Fällen so gering, dafs ihr keine praktische Bedeutung zugemessen werden darf. Ein sicherer Beweis für eine erhebliche spezifische Wirkung eines der sog. Kraftfuttermittel auf die Milchsekretion ist bis jetzt nicht erbracht worden. Alle früheren Verss., aus denen man eine solche Wirkung abgeleitet hat, können nicht als beweiskräftig angesehen werden. Bestimmte Kraftfuttermittel können daher auf Grund unserer heutigen Kenntnisse als Milchfuttermittel einen über ihren Nährwert hinausgehenden Geldwert nicht beanspruchen. (Landw. Jahrbb. **32**. 559—625. Jena. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

O. Lemmermann und **F. Moszeik**, *Über den Einfluſs der Futtermittel auf die Beschaffenheit des Milchfettes.* Um zu ermitteln, inwieweit das Milchfett bei Verfütterung von Kraftfuttermitteln, deren Fett stark auseinandergehende Eigenschaften besitzt, beeinflufst wird, wurden neben einem aus Heu, Grummet, Stroh und Futterrüben bestehenden Grundfutter Palmkernkuchen, Erdnufskuchen und Sesamkuchen in wechselndem Gemisch (letzterer auch für sich allein) an Milchkühe verabreicht und die gewonnene Butter eingehend untersucht. *Sesamöl* konnten Vff. in der Butter mit der BAUDOUINschen Rk. nicht nachweisen. Die REICHERT-MEISSLsche Zahl zeigte keine besondere Abhängigkeit von der Fütterung, was damit zusammenhängen mag, dafs auch die verfütterten Fette in ihrem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nur wenig differierten. Dagegen zeigten die Schwankungen der Jodzahlen sowohl als auch die der Refraktometerzahlen einen unverkennbaren Parallelismus mit den entsprechenden Zahlen des verfütterten Fettes. Demnach verändert das Ölkuchenfett das ausgeschiedene Milchfett in ganz spezifischer Weise. Für das Zustandekommen dieser Erscheinung liegt nach Vff. die Annahme am nächsten, dafs das Nahrungsfett, ohne tiefergehende Veränderungen im Organismus zu erleiden, zum Teil in die Milch übergeht, während ein Übergehen gröfserer Mengen des Futterfettes aus verschiedenen Gründen nicht wahrscheinlich ist. Nach allem mufs das Nahrungsfett an der B. des Milchfettes aufs innigste beteiligt sein. (Landw. Jahrbb. **32**. 626—34. Jena. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Otto Lemmermann und **G. Linkh**, *Über den Einfluſs der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes.* Durch Fütterungsverss. an jungen Schweinen haben Vff. festzustellen gesucht, ob ein Einfluſs auf das Körperfett ausgeübt wurde, wenn bei einem ziemlich weiten Nährstoffverhältnis einmal Mais, das andere Mal Palmkernkuchen verfüttert wurde, und ob sich ein etwaiger Einfluſs der Maisfütterung aufheben oder verwischen läfst, wenn der Mais zu bestimmten Zeiten durch Palmkuchen ersetzt wird. Die Verss. haben ergeben, dafs nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten die einzelnen Körperfette (Rücken- und Bauchspeck, Nieren- und Darmfett) der mit Palmkuchen gefütterten Schweine eine bessere Qualität besafsen als die der übrigen mit Mais ernährten Tiere, und dafs durch den Ersatz des Maises durch Palmkuchen (bis 6 Wochen vor dem Schlachten) ein günstiger Einfluſs auf die Beschaffenheit der Fette nicht mehr ausgeübt wurde. Rücken- und Bauchspeck der ursprünglich mit Mais ernährten Tiere wurde durch die spätere Palmkuchenfütterung scheinbar weniger verändert als Nieren- und Darmfett. Bei allen Tieren besafs der Rückenspeck den niedrigsten F., die höchste Jod- und Refraktometerzahl, ihm ähnlich ist der Bauchspeck, während Nierenfett und besonders

Darmfett das umgekehrte Verhalten zeigen. Je weiter die Fette von der Körperoberfläche entfernt liegen, desto niedriger ist ihr Gehalt an Ölsäure, desto höher liegt ihr F. und umgekehrt. Die Eigenschaften des Körperfettes sind sehr wesentlich abhängig und werden bestimmt durch äufsere Faktoren, wie Wärme und besonders Ernährungsart; man ist im stande, durch die Art der Ernährung den Charakter eines Fettes ganz willkürlich und innerhalb weiter Grenzen zu verändern. (Landw. Jahrbb. **32**. 635—53. 1903. Jena. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Gorgeu, *Über eine Reihe von künstlichen quadratischen Spinellen vom Hausmannittypus.* (*I. Teil.*) Es existiert in der Natur ein wasserhaltiges u. ein wasserfreies kristallinisches höheres Manganoxyd, der *Manganit*, $MnO_2 \cdot MnO \cdot H_2O$ oder $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, und der *Hausmannit*, $MnO_2 \cdot 2MnO$ oder $Mn_2O_3 \cdot MnO$. Vf. hatte die Existenz des Mn_2O_3 als sauren Anteil dieser Minerale bezweifelt, weil dieselben durch HNO_3 in MnO und unl. MnO_2 gespalten werden, und damals ein Alaun des Mangansesquioxyds nicht bekannt war. Nachdem inzwischen durch die Arbeiten von URBAIN und DEBIERNE und von CHRISTIENSEN die Existenz wirklicher Manganisalze bewiesen ist, hat Vf. die beiden oben erwähnten Mineralien bei Wasserbadtemperatur der Einw. von verd. Essigsäure (1 Tl. S., verd. mit 3—10 Tln. W.) unterworfen und gefunden, dafs sich der Manganit und künstliches Sesquioxyd dabei nicht verändert, der Hausmannit zu $^1/_3$ als Manganoacetat gel. wird, zu $^2/_3$ als Mn_2O_3 ungel. bleibt. Diese Wirkung der verd. Essigsäure spricht also zu Gunsten der Ggw. von Mn_2O_3 in den Mineralien. Andererseits ergibt sich aus der Wirkung der HNO_3 auf den Manganit und die künstlichen Mangansesquioxyde, dafs das Mn_2O_3 im Gegensatz zum Fe_2O_3, Cr_2O_3 u. Al_2O_3 durch eine energische S., vorausgesetzt, dafs diese auf MnO_2 weder zers., noch reduzierend wirkt, glatt in MnO und MnO_2 gespalten wird.

Vf. hat einige Hausmannite synthetisch darzustellen versucht, um zu beweisen, dafs das MnO der Hausmannite ganz oder teilweise durch andere Metalloxyde, wie z. B. im Ilmenauer Hausmannit, zu $^1/_4$ durch ZnO ersetzbar ist. Zur Darst. eines Hausmannits von der Zus. $Mn_2O_3 \cdot ZnO$ erhitzte Vf. ein Gemisch von 3 Tln. $MnSO_4$, 1 Tl. Na_2SO_4 und 1 Tl. $ZnSO_4$ bis zum Eintritt einer regelmäfsigen SO_2-Entw. und Auftreten hexagonaler Zinkitblättchen in den der Schmelze von Zeit zu Zeit entnommenen Proben und behandelte sodann die erkaltete Schmelze nacheinander mit h. W. und k. 5%ig. Essigsäure. Analoge Verss. mit $MgSO_4$ und $CdSO_4$ führten zu Prodd., in denen das MnO nur teilweise durch MgO und CdO ersetzt war. Die von WYROUBOFF ausgeführte kristallographische Unters. dieser 3 künstlichen Mineralien ergab, dafs sie sämtlich zur Gruppe der quadratischen Spinelle gehören. (Bull. Soc. Chim. Paris **29**. 1111—17. 5/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

A. Gorgeu, *Über die schwedischen Hausmannite* Seine Arbeiten über das natürliche Manganoxyd (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 650; C. **93**. II. 721) fortsetzend, hat Vf. 3 schwedische Hausmannite analysiert. Probe 1. und 3. stammte von Langbanshyttan, Probe 2. von Jacobsberg; Probe 1. bestand aus einem 10 g schweren Einzelkristall, Probe 2. aus mehreren, gut ausgebildeten, kleineren Kristallen, Probe 3. teils aus Kristallen, teils aus ganzer M. ohne Gangart (Tabelle siehe nächste Seite).

Vf. nimmt an, dafs in den schwedischen Hausmanniten das Mn_2O_3 zusammen mit dem Fe_2O_3 den sauren, das MnO zusammen mit den übrigen Metalloxyden den basischen Anteil des Minerals bilden. Bestätigt wird diese Annahme durch das

	W.	CO_2	Richterit	O	MnO	Fe_2O_3	ZnO	PbO	BaO	CaO	MgO	Alkali
1.	—	0,37	0,20	6,52	86,52	4,30	0,55			0,43	1,00	—
2.	0,04	0,50	0,23	6,34	85,79	5,75	0,22	1,12	—	0,48	0,44	0,16
3.	—	0,19	0,90	6,54	87,34	3,47	0,70	—	0,07	0,44	0,30	0,45

Verhältnis des O der beiden Sesquioxyde zum O der übrigen Metalloxyde, welches dem theoretischen 3 : 1 sehr nahe kommt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1109—11. 5/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

A. Gawalowski, *Analyse des Beloweser Ida-Säuerlings.* Die in südöstlicher Nachbarschaft von Johannesbad befindliche Idaquelle von Belowes-Nachod hatte im Juli bei einer Lufttemperatur von 11° R. eine Quellentemperatur von 8,2° R., enthielt im Liter 0,3567 g Abdampfrückstand, 1046 ccm freie CO_2, 0,031 g SiO_2, 0,0590 g Al_2O_3, 0,033 g CaO, 0,010 g MgO, 0,0295 g Na_2O, 0,0033 g K_2O (beide berechnet) 0,1305 g SO_3, 0,0178 g Cl, Li und Rb nur septroskopisch nachweisbare Spuren. (Pharm. Post **36**. 741. 12/12. 1903.) WOY.

A. B. Griffiths, *Die vulkanischen Aschen des Mont Pelée, Martinique.* Die Analysen kristallinischer Vulkanaschen des Mont Pelée aus dem Jahre 1902, die zu 3,24% magnetisch waren u. die D. 2,7211 besafsen, ergaben (nach dem Trocknen bei 120°) folgende Werte:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_3	P_2O_5	Cl	Cu Ni Li
55,01	20,50	9,00	3,20	4,86	0,25	3,06	0,65	2,01	0,68	0,42	0,20	0,16	Spuren

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1117. 5/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Carl Sander, *Über die Bereitung und Verwendung gesättigter Schwefelwasserstofflösungen in der Analyse.* Vf. benutzt statt gasförmigen H_2S die Lsg. eines in W. l. Schwefelmetalles, z. B. Na_2S, die er durch HCl zers. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1202. 15/12. 1903.) WOY.

J. S. S. Brame u. **Wallace A. Cowan**. *Vergleich verschiedener Kalorimetertypen.* Die vorhandenen Kalorimeter lassen sich in 3 Gruppen teilen. 1. in solche, bei denen die Verbrennung durch Zumischung eines festen Oxydationsmittels erfolgt, z. B. das Kalorimeter von LOUIS THOMPSON, 2. solche mit Verbrennung in Sauerstoff bei konstantem Druck, wobei die Temperatur der entweichenden Gase entweder unbestimmt bleibt (WILLIAM THOMSON) oder berücksichtigt wird (F. FISCHER), 3. solche mit Verbrennung in Sauerstoff bei konstantem Vol. (MAHLERsche Bombe). Vff. haben vergleichende Verss. angestellt, wie weit bei ein und derselben Kohlensorte die Ergebnisse der verschiedenen Kalorimeter einmal in sich abweichen, dann diejenigen der Systeme untereinander, schliefslich wie die Abweichungen mit der Art der Kohle wechseln. 5 Kohlensorten wurden so ausgesucht, dafs, vom Anthracit angefangen, Sorten mit steigendem Gehalte an flüchtiger Substanz gewählt wurden. Bei dem vielgebrauchten Kalorimeter von THOMPSON wird die Kohle mit $KClO_3$ gemischt entzündet. Es besteht die Gefahr, dafs Kohlenteilchen explosionsartig fortgeschleudert und dann nicht völlig verbrannt werden. In der Tat bleiben die Ergebnisse stets hinter der Wahrheit zurück, und der Vorschlag, 10% als Korrektur

hinzuzufügen, ist nicht sehr vertrauenerweckend. Je bituminöser die Kohle ist, desto mehr nähert sich das Ergebnis bei diesem Kalorimeter der Wahrheit. Um richtige Ergebnisse zu erhalten, muſs man die Menge der unverbrannt gebliebenen Kohle bestimmen, eine zeitraubende Arbeit und dadurch im Erfolge unsicher, daſs die zurückgebliebene Kohle sicher auch schon durch Verlust ihres leichter flüchtigen Teiles eine Veränderung erlitten hat. Bei den geprüften Kohlensorten betrug die Menge der unverbrannt gebliebenen Kohle 31,8—23,3—12,3—4,3—5,7%. Führt man jedoch diese Korrektur aus, so kommen die Ergebnisse der Wahrheit ziemlich nahe.

Das WILLIAM THOMSONsche Kalorimeter (J. Soc. Chem. Ind. **5**. 581) benutzt feuchtes Sauerstoffgas. Der Wasserwert wird durch Auswägen und Rechnung bestimmt und mit bekannten Gewichten w. W. nachgeprüft. Die Ergebnisse mit ihm waren wenig befriedigend, die Abweichungen bei ein und derselben Kohlensorte höher als bei anderen App., 200—300 Kalorien. Die Durchschnitte nähern sich allerdings den mit der Bombe erhaltenen Werten recht gut. Fehlerquellen sind unvollständige Verbrennung, Verlust von Verbrennungsgasen bei höherer als Wassertemperatur, Verlust in den Verbrennungsgasen selbst durch B. von CO, Rauch etc., welch letzterer sich auch bei sorgfältigster Verbrennung stets zeigte. Ob es wirklich von so groſser Bedeutung auf das Ergebnis ist, ob man trocknen oder feuchten Sauerstoff verwendet, wie ADAM (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 972; C. **1901**. I. 1285) behauptet hat, wäre noch sicherer zu begründen.

Bei dem F. FISCHERschen Kalorimeter (DINGL. Pol. J. **258**. 330) wird die Kohle in Form einer Pastille verbrannt. Bei Kohlensorten, die sich nicht in Pastillenform bringen lassen, mischt man 10 g Kohle mit 5 ccm einer Lsg. von 1 g Tragant in 1 l W., formt die Pastille und trocknet im Wasserofen. Die geringe Menge des Klebmittels hat auf die Ergebnisse keinen Einfluſs. Vff. benutzten feuchten Sauerstoff. Für je eine Kohlensorte gibt dieses Kalorimeter in sich sehr gut stimmende Ergebnisse. Gegen die mit der Bombe erhaltenen Zahlen fallen die Ergebnisse aber erheblich zu niedrig aus. Auſserdem machten Vff. die bisher noch unaufgeklärte Beobachtung, daſs bei langsamem Durchtreten von Sauerstoff das die Temperatur der entweichenden Gase anzeigende Thermometer öfters fast 1° niedriger zeigte als die Wassertemperatur des Kalorimeters betrug.

Der Wasserwert der MAHLERschen Bombe wurde durch Rechnung bestimmt und durch Vergleich des mit Naphtalin in der BERTHELOTschen Bombe erhaltenen Wertes bei bester Übereinstimmung nachgeprüft. Die Korrektur für die Abkühlung wurde in der von MAHLER angegebenen Weise eingesetzt. Die N_2O_5 wurde durch Titration mit Sodalsg. (3,706 g : 1 l) ermittelt, wobei jedes ccm = 1 Kalorie ist. Die gleichzeitig gebildete SO_3 wurde als $BaSO_4$ bestimmt und berücksichtigt. Läſst man diese Korrektur für N_2O_5 und SO_3 überhaupt auſser acht, so wird das Ergebnis um etwa 50 Kalorien zu niedrig, ein für technische Analyen kaum in Betracht kommender Fehler. Von den geprüften Kalorimetern gibt nur diese Bombe wirklich zuverlässige Werte, zu deren Feststellung meist eine dreimalige Untersuchung der Probe genügt.

Zum Schluſs besprechen Vff. die Frage, wie weit der aus der Elementaranalyse berechnete und der kalorimetrisch gefundene Heizwert übereinstimmen. MAHLER hatte seinerzeit Unterschiede gefunden bei Anthracit von +206 bis —123 Kalorien, bei fetten und halbfetten Kohlen von +95 bis —285, bei fetten Gaskohlen von +286 bis —191, bei Flammkohlen von +24 bis 199 Kalorien. LORD und HAAS haben (Amer. Inst. Min. Eng. **27**. 259) bei einigen 40 Kohlenproben sehr gute Übereinstimmung gefunden. Die Differenzen betrugen +0,1—2% und lagen nach den genannten Autoren schon innerhalb der Versuchsfehler. Bei den von den Vff. mitgeteilten Analysen zeigte nur die Probe E einen auffälligen Unterschied = 4,8%.

Diese Probe hat einen besonders hohen Gehalt an O + N. Für derartige Kohle hat MAHLER die Formel 81,4 C + 345 H — 30 (O + N) vorgeschlagen statt der sonst üblichen Formel $81{,}4\ C + 345\left(H - \frac{(O + N) - 1)}{8}\right) + 22{,}2\ S$, die auch Vff. benutzt haben. Wenn auch zugegeben werden muſs, daſs in einer groſsen Zahl von Fällen der berechnete und der bestimmte Heizwert genügend gut übereinstimmen, so gibt es doch Ausnahmefälle, und da diese jederzeit vorliegen können, so können Vff. den berechneten Heizwerten nur einen zweifelhaften Wert beimessen. Selbstverständlich aber muſs die kalorimetrische Best. nur mit einem ganz zuverlässigen App., am besten also der MAHLERschen Bombe, ausgeführt werden, um auch ihrerseits Anspruch auf Wert machen zu können. Vff. haben bei sorgfältigster Beachtung aller Vorsichtsmaſsregeln und nach Anbringen der nötigen Korrekturen folgende kalorimetrischen Ergebnisse gefunden. Die Zahlen in Klammer geben die Anzahl der Verss., wo nichts bemerkt ist, sind 6 Verss. ausgeführt.

Kohlensorte	Kalorimeter von: LEWIS THOMPSON	W. THOMSON	F. FISCHER	MAHLER
A. Durchschnitt	8418(8)	8284	8139	8629(3)
Höchst	8602	8490	8172,5	8639
Niedrigst	8082	8129	8090	8613
Fehler in %	6,4	4,4	1,0	0,3
B. Durchschnitt	7235(7)	7178,0	7509	7713(3)
Höchst	7436	7303,5	7561	7727
Niedrigst	7029	7090,5	7465,5	7706
Fehler in %	5,8	3,0	1,27	0,27
C. Durchschnitt	8331	8324(7)	8243	8617(3)
Höchst	8442,5	8425	8287,5	8631
Niedrigst	8173	8162	8187	8606
Fehler in %	3,1	3,2	1,2	0,3
D. Durchschnitt	8144	8233	8049,7	8394,5(3)
Höchst	8250	8304	8087,5	8402,5
Niedrigst	8063	8156	8007,5	8389,0
Fehler in %	2,3	1,8	1,0	0,16
E. Durchschnitt	8178	7882(8)	7627	8026,5(3)
Höchst	8316	7997	7648	8037
Niedrigst	7997	7755	7598	8018
Fehler in %	3,9	3,1	0,6	0,24

Die Kohlen wurden bei 100° getrocknet und hatten folgende Zus.:

Kohlensorte	C	H	S	Asche	O + N	Nichtflüchtige Substanz	Flüchtige Substanz	Heizwert Ber.	Heizwert Gef.	Berechnet zu niedrig in %
A	90,09	3,85	0,77	1,68	3,61	91,48	6,84	8567	8629	0,7
B	81,02	3,23	0,64	9,50	5,61	80,80	9,70	7527	7713	2,4
C	87,79	4,09	0,59	3,14	4,39	82,79	14,08	8425	8617	2,2
D	84,07	4,51	0,685	5,69	5,045	73,81	20,50	8241	8394,5	1,8
E	78,29	4,76	1,48	4,90	10,57	61,10	34,00	7638	8026,5	4,8

(J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1230—33. 30/11. [2/11.] 1903. London.) WOY.

O. von Czadek, *Über Trinkwasseruntersuchung.* Vf. erörtert die Maßnahmen, die zur Gewinnung eines sicheren Urteils über die Eignung eines W. zu Genußzwecken notwendig sind, die für die chemische und bakteriologische Prüfung in Betracht kommenden Methoden, sowie die Schlußfolgerungen, die aus den einzelnen Untersuchungsergebnissen gezogen werden können, geht des Näheren auf die Probenahme, speziell auf die für die bakteriologische Unters., ein u. teilt endlich die Ergebnisse einiger Wasserunterss. mit. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 797—807. Dez. 1903. Wien. Landw.-bakteriol. u. Pflanzenschutzstat.) MACH.

P. Drawe, *Zur Härtebestimmung in Wässern.* Bei der Härtebest. in W. nach WARTHA-PFEIFER (Z. f. angew. Ch. **15**. 198; C. **1902**. I. 895) hat Vf. mehrfach eine die Gesamtheit übersteigende vorübergehende Härte erhalten. Während PFEIFER aber nur dann die Ggw. von Alkalicarbonat als gegeben annimmt, wenn die Gesamthärte hinter der temporären Härte zurückbleibt, setzt Vf. in jedem natürlichen W. einen Sodagehalt voraus. Zu seiner Best. dampft Vf. 100 ccm auf die Hälfte ein, filtriert, wäscht das Filter nach und titriert das Filtrat mit $^1/_{10}$-n. HCl und Methylorange. Aus dem Säureverbrauch berechnet er die Soda und bezweifelt die von PFEIFER behauptete Löslichkeit des $MgCO_3$. (Chem.-Ztg. **27**. 1219. 12/12. 1903.) WOY.

Henry R. Procter, *Zur Härtebestimmung in Wässern.* Vf. weist gegenüber der gleichlautenden Veröffentlichung von DRAWE (s. vorst. Ref.) darauf hin, daß Soda nie in einem W. vorhanden sein kann, solange das W. eine bleibende Härte zeigt. Die erhebliche Löslichkeit von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ ist eine bekannte Tatsache. Bei der Titration ist auf die Qualität des Glases, ebenso auf die Rk. des Filterpapiers Rücksicht zu nehmen. Vf. bestätigt die große Genauigkeit der PFEIFERschen Methode. (Chem.-Ztg. **27**. 1277. 30/12. [12/12.] 1903. Leeds.) WOY.

G. Antonio Venturi, *Nachweis von freier Schwefelsäure im Essig.* Wie bereits angekündigt, läßt sich die von MAGNANINI u. VENTURI beschriebene (Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 714; C. **1903**. I. 186) Inversionsmethode zur Best. von H_2SO_4 im Essig benutzen. Vor der Best. der Acidität und vor der Ausführung der polarimetrischen Unterss. wurden die Essigproben durch längeres mechanisches Durchschütteln mit höchst sorgfältig gewaschener neutraler Tierkohle entfärbt. Die Acidität wurde mittels titrierter $Ba(OH)_2$-Lsg. bestimmt; die Polarisation im LAURENTschen App. wurde a) mit reinem Essig zunächst allein, dann nach Zusatz von 10% Zucker und drittens nach einstündigem Erhitzen auf 70°, sowie b) in ganz gleicher Weise mit einem Essig vorgenommen, dem H_2SO_4 in Mengen von 0,25 bis über 10% zugesetzt war. Dabei zeigte z. B. ein Essig allein eine Rechtsdrehung von 0,2, nach Zusatz von 10% Zucker eine solche von 61,9 und nach einstündigem Erhitzen auf 70° eine solche von 52,2; nach Zusatz von 1% H_2SO_4 zeigte der Essig allein eine Rechtsdrehung von 0,2, mit 10% Zucker eine solche von 61,3 und nach einstündigem Erhitzen auf 70° eine Linksdrehung von 18,3. Anomalien in dem Grade der Drehung, der durchaus nicht immer im entsprechenden Verhältnis zu der zugesetzten Menge H_2SO_4 stand, sind auf gewisse invertierend wirkende Bestandteile im Essig und auf chemische Einww. zurückzuführen, ferner ist zu berücksichtigen, daß bekanntlich der Zucker sich schon bei gewöhnlicher Temperatur invertiert. Ein analoges Verhalten zeigten auch Lsgg. reiner *Essigsäure*, die allein keine Drehung, nach Zusatz von z. B. 1% H_2SO_4 und 10% Zucker eine Rechtsdrehung von 60,8° und nach einstündigem Erhitzen auf 70° eine Linksdrehung von 16,7° ergaben. Jedenfalls geht aus den Verss. hervor, daß man nach dieser einfachen Inversionsmethode, deren zeitraubendste Manipulation die Bereitung der

völlig neutralen Tierkohle ist, einen Zusatz von H_2SO_4 im Essig nachweisen kann, wofern er über 0,75% beträgt. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 743—50. 1903. Modena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Carl Arnold und **Curt Mentzel**, *Zur quantitativen Jodbestimmung in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten.* Zur Best. des Gesamtjodgehalts löst man eine etwa 2 ccm entsprechende Menge Jodvasogen oder Jodvasoliment in 20 ccm Chlf. und 20 ccm 96%ig. A. in einem 150-ccm-Rundkolben auf, setzt 20 ccm (Überschuſs) $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. und 10 Tropfen HNO_3 und nach etwa $^1/_2$ Minute langem Schütteln 50 ccm W. zu und setzt das Schütteln einige Zeit fort. Man filtriert darauf einen Teil der wss. Fl. durch ein trocknes Filter ab und titriert unter Berücksichtigung der beim Vermischen von W., A. u. Chlf. eintretenden Kontraktion nicht in 45, sondern in 44 ccm des Filtrats das überschüssige $AgNO_3$ nach VOLHARD zurück. Jeder ccm der zur Ausfällung des Gesamtjods (freies Jod, Jodid und Jodat; das $AgJO_3$ ist in der alkoholhaltigen Fl. so gut wie unl.) verbrauchten $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. entspricht 0,012685 g Jod. — Zur Best. des freien Jods löst man eine 1,3—1,5 ccm entsprechende Menge Jodvasogen in 15 ccm Chlf., setzt nacheinander 25 ccm A., 20 ccm 10%ig. KJ-Lsg., 150 ccm W. und ca. 3 ccm Jodzinkstärkelsg. zu und titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. (Apoth.-Ztg. **18**. 907—9. 23/12. 1903. Hannover. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

H. Svoboda, *Die Unbrauchbarkeit der sog. „Maercker-Bühringschen Lösung" bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen.* Die Mitteilung von VERWEIJ (Z. f. anal. Ch. **42**. 167; C. **1903**. I. 1436) wird durch vielfache Erfahrungen des Vfs. bestätigt. Bei Verwendung nicht ganz frisch hergestellter MAERCKER-BÜHRINGscher Citratlsg. werden infolge Beimischung von SiO_2 zum Phosphatnd. 0,5—2% zu hohe P_2O_5-Werte gefunden. Es wurde eine frisch bereitete Citratlsg. in Flaschen verschiedener Glassorten aufbewahrt. Die Angreifbarkeit der Gläser zeigte sich schon äuſserlich dadurch, daſs nach mehrwöchentlichem Stehen sich aus dem Glase kommende Flocken und Flimmer zeigten, die aber für die nachfolgenden Bestimmungen abfiltriert wurden. Die Citratlsg., die ursprünglich 0,006% Asche und 0,0009% SiO_2 gezeigt hatte, enthielt nach 24tägigem Stehen 0,0056—0,0252% Asche und 0,0092—0,0168% SiO_2, nach 79tägigem Stehen 0,0228—0,0460% Asche und 0,0200—0,0360% SiO_2. Nach ihrer Angreifbarkeit in steigender Reihenfolge geordnet gruppieren sich die Glassorten bez. des 24tägigen Vers.: Dunkelgrünes Flaschenglas, Jenaer Geräteglas, hellgrünes Flaschenglas, böhmisches Geräteglas, weiſses Flaschenglas. Beim 79tägigem Vers. wechseln die letzten beiden Glassorten ihren Platz. Die weiſsen Glassorten, ausgenommen das Jenaer Glas, sind also die schlechtesten. Die mit diesen Citratlsgg. in derselben Ausschluſslsg. eines und desselben Thomasmehles gemachten P_2O_5-Bestimmungen gaben bis 1% zu viel P_2O_5. Der $Mg_2P_2O_7$-Nd. enthielt in diesem Höchstfalle 0,0226 g SiO_2. Es ist somit der Gebrauch der MAERKER-BÜHRINGschen Lsg., wenn sie nicht ganz frisch bereitet ist, zu vermeiden und zu der alten Fällungsmethode der getrennten Aufbewahrung und des getrennten Zusatzes von Citronensäure und NH_3 zurückzukehren. (Chem.-Ztg. **27**. 1203—5. 9/12. 1903. Klagenfurt. Lab. der landw. chem. Versuchsstat.) WOY.

O. Böttcher, *Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.* WAGNER hat gegen die auf der Kasseler Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen vereinbarte Verf. der Best. der citronensäurel. P_2O_5 in Thomasmehlen Bedenken erhoben und eine neue Methode vorgeschlagen. Vf. macht auch einen neuen Vorschlag, der noch etwas weniger

Arbeit als die WAGNERsche Methode erfordert. Von jedem Thomasmehlauszuge pipettiert man 100 ccm in einen 200 ccm-Kolben, fügt etwa 75 ccm ammoniakalischer Citratlsg. hinzu, kocht auf u. läfst 5—10 Minuten stehen; scheidet sich kein in HCl auflösbarer Nd. aus, so ist SiO_2 in störender Menge nicht vorhanden, und die P_2O_5 kann direkt in 50 ccm des Thomasmehlauszuges bestimmt werden. Bildet sich jedoch nach dem Aufkocken ein flockiger Nd. von SiO_2, so macht man den Inhalt des Kölbchens mit HCl schwach sauer, läfst erkalten, füllt bis zur Marke auf u. filtriert durch ein gröfseres Faltenfilter. Vom Filtrate versetzt man 100 ccm mit 25 ccm Magnesiamixtur, schüttelt $^1/_2$ Stunde und verfährt wie gewöhnlich. Bei dieser Prüfung darf nicht längere Zeit im Wasserbade erwärmt, sondern nur auf der Flamme aufgekocht werden. (Chem.-Ztg. **27**. 1225. 16/12. 1903.) WOY.

Ed. Donath, *Zur Bestimmung der Kieselsäure neben Silikatgemischen.* Vf. bestätigt die Beobachtung von LUNGE und MILLBERG (Z. f. angew. Ch. **1897**. 425; C. **97**. II. 433), dafs durch h. Sodalsg. natürliche Silikate, wenn auch in geringem Grade zers. werden und hierbei bis über 1% Al_2O_3 in Lsg. gehen kann. Durch vorherige Behandlung mit HCl und Trocknen bei 110° wird die Zersetzlichkeit der Silikate durch Sodalsg. anscheinend etwas erhöht. In der erhaltenen SiO_2-Menge ist daher stets Al_2O_3 zu bestimmen, will man nicht im Al_2O_3-Gehalte Fehler bis über 1% haben. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 561. 15/12. 1903.) WOY.

E. Baroni, *Schnelle Analyse der Pottasche (käufliches Kaliumcarbonat).* Zur Bestimmung der Alkalität erhitzt Vf. 20 ccm einer 10%ig. Lsg. nach Zusatz von 20 Tropfen einer neutralen Lsg. von Lakmus und von 5 Tropfen einer alkoh. Phenolphtaleïnlsg. und titriert mit n. HCl. Weitere 20 ccm der Lsg. werden nach Zusatz der gleichen Mengen beider Indikatoren erhitzt, mit 30 ccm einer $BaCl_2$-Lsg. versetzt, wieder erhitzt und behufs Best. des freien Alkali mit n. HCl titriert. Man gibt alsdann allmählich neue Mengen n. HCl hinzu, bis die eintretende Rotfärbung der Lsg. auch beim Kochen bestehen bleibt, und berechnet aus der gefundenen Menge CO_2 den Gehalt an Carbonat. Zur Best. der H_2SO_4 fügt man zum Gemisch n. Na_2CO_3-Lsg., um das ganze $BaCl_2$ als Carbonat zu fällen, bis zum Wiedererscheinen der Rotfärbung durch Phenolphtaleïn, und berechnet aus der Differenz zwischen den 30 ccm n. $BaCl_2$ und den ccm n. Na_2CO_3 den Prozentgehalt an H_2SO_4. HCl bestimmt Vf. in 10 ccm der mit n. H_2SO_4 neutralisierten Lsg. durch $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. und Kaliumchromat als Indikator, K und Na in 20 ccm der Lsg., die zur Entfernung der CO_2 und H_2SO_4 mit n. $BaCl_2$ versetzt, erhitzt, filtriert, eventuell mit n. HCl neutralisiert, eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz geschm. werden. Eventuell wird das K noch mittels $PtCl_4$ gefällt oder die Mengen von K und Na indirekt berechnet. Die Best. des W. geschieht durch Glühen von 2—3 g des Salzes zur Dunkelrotglut, die des Unl. durch Lösen von 10 g in w. destilliertem W., Filtrieren und Wägen des auf dem Filter verbleibenden getrockneten Rückstandes. Vf. zeigt zum Schlufs an 5 Beleganalysen von K_2CO_3 und Gemischen desselben mit K_2SO_4 und auch mit NaOH, dafs dieser hier im Referat kurz angedeutete Analysengang für technische Bestst. gute Resultate liefert. (Giorn. Farm. Chim. **52**. 530—35. Dezbr. 1903.) ROTH-Breslau.

Emile Jaboulay, *Bestimmung des Chroms im Stahl.* Die Behandlungsweise des Stahls richtet sich nach seinem Verhalten bei der Lsg. Man behandelt 1 g Stahl mit 40 ccm HNO_3, D. 1,20, und kocht auf. Löst sich der Stahl schnell und ohne Rückstand, so gibt man zur sd. Lsg. eine konz. Lsg. von $KMnO_4$ bis zu einer nach zwei Minuten langem Kochen bleibenden Ausscheidung von MnO_2, alsdann verd. man mit k. W. auf 200 ccm und filtriert durch Asbest. Bleibt bei der Lsg.

des Stahls ein schwarzer pulvriger Rückstand, so kocht man mit $KMnO_4$ bis dieser Rückstand verschwunden ist. Alsdann bringt man die Fl. mit HNO_3, D. 1,20, wieder auf 40 ccm und verfährt weiter genau wie oben. Will sich der Stahl nach anfänglicher Einw. nicht lösen, so behandelt man eine neue Probe mit HNO_3, D. 1,10, engt dann nach stattgehabter Lsg. auf 10 ccm ein, gibt 30 ccm HNO_3, D. 1,20, zu und fährt wie anfangs fort.

Das Filtrat versetzt man mit einer Lsg. von H_2O_2, die so gestellt ist, daſs sie einer Lsg. von 1,5 g $KMnO_4$ in 1 l möglichst entspricht. Man gibt so viel H_2O_2 aus einer Bürette zu, bis die Lsg. grünblau wird, fügt dann noch 1—2 ccm zu und titriert mit der $KMnO_4$-Lsg. zurück. Zur Einstellung titriert man das gleiche Vol. H_2O_2-Lsg. u. 25 ccm HNO_3 von 36° Bé. und 250 ccm W. u. etwas Mangannitrat. In gleicher Weise titriert man eine Lsg. von 2,823 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter (1 ccm = 1 mg Cr) nach Reduktion mit H_2O_2 und erhält so den Titer der $KMnO_4$-Lsg. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 468—69. Dezember. [Sept.] 1903. Lorette.) WOY.

Paul Artmann, *Meſsgefäſs für die maſsanalytische Bestimmung des Mangans nach Schneider*. Bei der volumetrischen Best. des Mn nach SCHNEIDER oder der Ce-Best. nach WAEGNER u. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 282; C. **1903**. I. 536) handelt es sich darum, daſs die das Mn-, resp. Ce-Salz enthaltende Lsg. von dem Nd. von Bi_2O_4 abzugieſsen, resp. zu filtrieren. Einfacher ist es, die Fl. klar abzupipettieren. Zur Erleichterung des Absetzens und klaren Abhebens der Fl. benutzt Vf. ein lanzettlich geformtes Gefäſs von 20 ccm Höhe, 4 ccm gröſste Breite und 2 cm Halsweite, das auf 110 ccm geeicht ist. Man füllt bis zu dieser Marke und kann dann 100 ccm klar abpipettieren. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 562. 15/12. 1903. Wien, Lab. f. chemische Technologie organischer Stoffe der K. K. techn. Hochsch.) WOY.

Carl Goldschmidt, *Über Reaktionen mit Formaldehyd*. Durch Zusatz von 2 Tropfen reiner konz. HCl zu einer 40%igen Formaldehydlsg. werden durch bloſses Kochen mit Formaldehyd Kondensationen erreicht, wie sonst nur durch Erhitzen im Rohre, so bei alkoh. Lsgg. mit aromatischen Aminen u. Phenolen. (Chem.-Ztg. **27**. 1225. 16/12. 1903. Genf.) WOY.

Bruno Haas, *Über die Alkoholbestimmung mittels des Ebullioskops*. Vf. beschreibt die bis jetzt konstruierten Ebullioskope, erörtert die bei Benutzung der Instrumente für die Best. des A. in wss. Fll., speziell Wein, zu berücksichtigenden Faktoren und gibt eine Anweisung für die genaue Eichung der Skala des Ebullioskops von H. KAPELLER, Wien. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **6**. 808—19. Dezember 1903. Wien. Weinabteilung d. landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Adolf Menger, *Nachweis von Gallusgerbsäure auf der Faser*. Man kocht einen kleinen Teil der zu prüfenden Faser mit einer 5- bis 10%igen Natronlauge kurz auf, schüttet die Lsg. ab und teilt sie in zwei Teile, dann kühlt man den einen ab, während man den anderen wieder zum Sieden erhitzt. Liegt Gallusgerbsäure vor, so wird die h. Lsg. fast gar nicht, die kalte deutlich rot gefärbt sein. Merkwürdigerweise zeigt nur Gallusgerbsäure die Eigenschaft, mit Natronlauge eine in der Kälte rote, in der Hitze farblose Lsg. zu geben. Katechugerbsäure erteilt der Natronlauge eine Rotfärbung, welche in der Kälte und in der Hitze gleich ist. (Färberzeitung **14**. 435—36. 15/12. 1903. Hanau.) PRAGER.

G. Marpmann, *Beiträge zur Prüfung und Beurteilung des Bienenhonigs*. Vf. hat vor ca. 2 Jahren eine Honigprüfung auf den Gehalt des Honigs an genuinen Eiweiſsstoffen gegründet und diese Eiweiſsstoffe in den verd. Honig durch chemische Rkk. nachzuweisen versucht. Die in neuerer Zeit wieder aufgenommenen Unters.

der im Honig vorhandenen Eiweifskörper führten zur Auffindung von Enzymen im frischen Honig. Die Wirkung dieser Enzyme ist eine proteolytische, eine invertierende und eine A. bildende, so dafs Vf. die Ggw. dreier verschiedener Enzyme im frischen Honig annimmt. Nur der auf kaltem Wege aus den Waben gewonnene Honig (Leck-, Blüten-, Schleuder-, Zentrifugenhonig) gibt die Rk. auf Enzyme, während minderwertige, d. i. heifs ausgepreſste oder ausgekochte Naturhonige, ferner Gemenge von Honig mit Zuckerhonig (die nur h. bereitet werden können) und schliefslich reiner Zuckerhonig die Enzymrk. auslassen. Zum Nachweis der Enzyme mischt man die wss. Honiglsg. (1 + 2) mit einer p-Phenylendiaminlsg. und setzt tropfenweise H_2O_2 zu. Reiner Schleuderhonig färbt sich blaugrau bis violett bis indigoblau, gekochter Honig färbt sich dagegen nicht. Auch mit Guajaktinktur tritt eine Blaufärbung ein. Vf. verbindet diese neue Methode mit dem Nachweis des Eiweifses durch Sozojodol. — Manche Honigproben enthalten Spuren von Aldehyd, die sich durch Anilinsulfitlsg. nachweisen lassen. (Pharm. Zeitung **48**. 1010. 16/12. 1903. Leipzig.) DÜSTERBEHN.

Constantin Kollo, *Die Unterscheidung roher Milch von gekochter.* Vf. zieht die von DUPOUY empfohlene Rk. mit Guajakol der p-Phenylendiaminrk. vor, weil die Lsg. des Guajakols, in dunklen und gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, sehr lange haltbar sind, was beim p-Phenylendiamin nicht der Fall ist. Auch kann man als Reagens eine Lsg. von 2 Tropfen Guajakolum liq. abs. incolore des Handels in etwa 10 ccm Wasser verwenden. Fällt die Probe mit Guajakol undeutlich aus, so führe man die RUBNERsche, auch in die „Vereinbarungen" aufgenommene Rk. auf koagulierbares Eiweifs aus. (Pharm. Post **36**. 741—42. 13/12. 1903. Bukarest.) WOY.

C. Focke, *Näheres über die Wertbestimmung der Digitalisblätter und über das Verhältnis des Giftwertes zum Digitoxingehalt.* Vf. hat im weiteren Verlauf seiner Unterss. (Arch. der Pharm. **241**. 128; C. **1903**. I. 1047) seine Methode vervollkommnet u. ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Digitaliswertbestst. an Winter und Frühlingsfröschen sind nicht maſsgebend, dagegen sind solche Bestst. von Ende Juni bis Ende September wahrscheinlich ohne weiteres vergleichbar, wenn sie an frisch gefangenen Tieren u. in gleichmäſsiger Weise vorgenommen werden. Dabei kommt es in dieser Jahreszeit auf das Geschlecht der Frösche nicht an. Es ist sehr zu empfehlen, die Testzeit für den Kammerstillstand nicht möglichst hoch, sondern möglichst aus dem Intervall von 7—20 Minuten zu wählen. Diese Versuchsanordnung ist vorteilhaft, nicht nur wegen der kurzen Zeit und des relativ geringen Tierverbrauchs, sondern auch deshalb, weil sie die zuverlässigsten Resultate liefert, besonders wenn unter Berücksichtigung des Froschgewichtes von mehreren Tieren der Mittelwert erhoben wird. Eine einheitliche Bezeichnung des Giftwertes seitens aller Untersucher ist dringend erwünscht, mag sie nun erreicht werden durch allgemeine Annahme von V (l. c.) oder dadurch, dafs an Stelle der bisher üblichen Minimaldosenbezeichnung deren reziproke Zahlen gesetzt werden, damit diese mit dem wirklichen Wert der Blätter in gleichem Sinne steigen und fallen. Die Digitalisblätter sollten nur als feines Pulver auf ihren Giftwert untersucht und nur als feines Pulver vorrätig gehalten werden.

Um die Frage zu beantworten, ob der Digitoxingehalt der getrockneten Blätter vielleicht zu dem Wirkungswert V in einem konstanten Verhältnis steht, hat Vf. 10 frische Digitalisproben des Jahres 1903 gemeinsam mit FROMME untersucht, u. zwar ermittelte Vf. den Giftwert V, während FROMME völlig unabhängig den Digitoxingehalt bestimmte. Es ergab sich, dafs eine Parallelität der beiden Werte nicht vorhanden ist; das Verhältnis V : Digitoxin schwankte von 1 : 0,042 bis 1 : 0,090, u.

zwar nach jeder Beziehung mit der allergröfsten Regellosigkeit. In Bezug auf die Frage, wie es zu erklären ist, dafs der Giftwert der Blätter ohne gleichzeitige Abnahme des Digitoxingehaltes sinken kann, schliefst sich Vf. einer Bemerkung KELLERs an, wonach das in W. fast unl. Digitoxin durch die Ggw. von Extraktivstoffen u. anderen Digitalisglucosiden in wss. Lsg. erhalten wird, u. folgert daraus, dafs gleichzeitig mit dem Schwinden dieser an sich nur wenig wirksamen Extraktivstoffe u. Glucoside auch der Giftwert der betreffenden Blätter sinken mufs, auch wenn der Digitoxingehalt sich nicht wesentlich vermindert hat. Die ungünstigen Resultate, zu denen MOSCHKOWITSCH (Arch. der Pharm. **241**. 358; C. **1903**. II. 735) gelangt ist, sind zum Teil auf die gleiche Ursache zurückzuführen, insofern, als durch den 70%ig. A. zwar das alkoholl. Digitoxin nahezu ganz, aber von den anderen wasserl. Stoffen zu wenig gel. wird, so dafs ein grofser Teil des gel. Digitoxins bei der Berührung mit den alkal. Gewebesäften ausfallen mufs. Hiernach wäre in erster Linie festzustellen, welcher Bestandteil der Digitalisblätter es im wesentlichen ist, der in wss. Aufgüssen das Digitoxin in Lsg. erhält, u. für diesen Bestandteil eine bequeme Bestimmungsmethode auszuarbeiten, worauf sodann zu erforschen wäre, ob die Menge dieses Bestandteiles dem Giftwert parallel geht. Einstweilen ist der Best. des physiologischen Giftwertes der Vorrang einzuräumen. (Arch. der Pharm. **241**. 669—89. 15/12. 1903. Düsseldorf.) DÜSTERBEHN.

Umberto Chierego, *Anleitung zur Bestimmung des Gehaltes an Terpentinöl in mit diesem Mittel denaturiertem Branntwein.* Die Best. des Terpentinölgehaltes gründet sich auf die Ermittlung der Bromzahl des Terpentinöls. 50 ccm des zu prüfenden denaturierten Branntweins werden mit 25 ccm Wasser, 10 ccm verd. H_2SO_4 1 : 3 und 10 ccm einer wss. Dimethylorangelsg. (0,02 g : 1 l) versetzt u. sodann aus einer Bürette unter fortwährendem Umschwenken so lange tropfenweise von der Bromlsg., 50 g HBr u. 15 g $KBrO_3$: 1 l, zufliefsen gelassen, bis die Rosafärbung verschwunden ist. Bei Anwendung anderer als der angegebenen Verdünnungsverhältnisse oder zu raschem Zufliefsenlassen der Bromlsg. sind die Resultate weniger verläfslich. Soll die Methode zur *Bestimmung der Bromzahl in Terpentinölen* Verwendung finden, so sind dieselben in 0,5%ig. alkoh. Lsg. zu titrieren. Die nach dieser Methode untersuchten Terpentinöle waren amtlich geprüft und erforderten für 50 ccm der 0,5%igen alkoh. Lsg. einen Verbrauch an Bromlsg. von 11,7—12,4 ccm entsprechend 1,87—1,98 g Brom für 1 ccm Terpentinöl. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 562. 15/12. 1903. Wien. Unters.-Stelle der K. K. techn. Finanzkontrolle.) WOY.

E. Raehlmann, *Über ultramikroskopische Untersuchung von Lösungen der Albuminsubstanzen und Kohlehydrate und eine neue optische Methode der Eiweifsbestimmung bei Albuminurie.* Das neue von der Firma KARL ZEISS in Jena hergestellte Mikroskop von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY (Ann. der Physik **10**. 1) beruht auf dem Prinzip einer intensiven seitlichen Beleuchtung, bei welcher in durchsichtigen Medien feinste Teilchen bis zur Gröfse von 1—10 $\mu\mu$ sichtbar gemacht werden. In Lsgg. von Farbstoffen lassen sich kleinste Farbstoffpartikel deutlich und in ihrer Eigenfarbe sichtbar machen; dieselben sind auch nach ihrer Form und Bewegung so charakteristisch, dafs der Farbstoff in Lsgg. überall wiedergefunden und von anderen unterschieden werden kann.

In allen wss. Eiweifslösungen werden die einzelnen (gel.) Eiweifsteilchen sichtbar in ganz typischen Einheiten bis zur Feinheit von etwa 5—10 $\mu\mu$; das Gleiche gilt für Gewebsfil. und speziell bei den Harnunterss. für Albuminurie. 5%ige filtrierte Hühnereiweifslsg. zeigt eine Unmenge weifsglänzender Teile, welche im Gesichtsfeld so dicht lagen, dafs nähere Einzelheiten nicht erkennbar waren;

bei 1%igen Lagg. zeigten die einzelnen Teilchen noch keinen meßbaren Abstand, erst bei 0,0001%iger Lg. waren die Teilchen einzeln erkennbar und von den Nachbarteilchen unterscheidbar. Die kleinsten Teilchen bilden einen Lichtpunkt, alle vibrieren hin und her, und zwar die kleineren energischer als die größeren, bleiben aber in gleichen Abständen. Sie polarisieren das Licht, sind demnach unter $^1/_{50}$ Wellenlänge, d. h. 5—10 $\mu\mu$ groß. Ähnliche Resultate ergab die Unters. von Serumalbumin; Peptonlsg. dagegen ließ lediglich einen Zerstreuungskegel erkennen, der bei fortschreitender Verdünnung schließlich verschwindet, ohne daß man ihn in irgend welche Teilchen auflösen konnte. — Harn bei Albuminurie zeigte bei gleicher Verdünnung mit W. und nach Filtration einen intensiven Zerstreuungskegel, der bei einer Verdünnung von 1 : 500000 vereinzelte Teilchen in der Lsg. wahrnehmen ließ. Bei mittlerer Verdünnung besaßen die Teilchen starke Bewegung, die bei stärkeren Verdünnungen abnahm. Gekochter und filtrierter Harn zeigte nur noch winzige Teilchen in ganz geringer Menge, Harn von einer chronischen Schrumpfniere in der Lsg. nach dem Kochen reichliche Mengen kleinster Teile (Propepton?).

Von Kohlehydraten wurden Dextrin, Gummi arab., Glykose und Milchzucker untersucht, die in ihrem mkr. Aussehen viel Übereinstimmung boten. Weitere Unterss. über Unterschiede sollen noch angestellt werden. Diastase bot ähnliche Verhältnisse dar. Besonders charakteristisch war das Bild von Glykogenlsgg. Bei Verdünnung von 1 : 10000 erhält man einen dichten Zerstreuungskegel, der sich bei 1 : 300000 in eine Unmenge kleinster Teilchen auflöst. Ihre Größe beträgt ca. 60 $\mu\mu$ (= $^1/_{10}$ Wellenlänge). Der Nachweis ist sehr empfindlich, da die Teilchen im Aussehen und der Bewegung sehr charakteristisch erscheinen. Die typische Verteilung der in einer Glykogenlsg. vorhandenen Teilchen, ihre gleichmäßige Form und die Abhängigkeit ihrer Bewegungen von der M. läßt den Schluß zu, daß man hier den Typus eines bis jetzt unbekannten Lösungszustandes vor sich hat. Nach Zusatz von Diastaselsg. zu der Glykogenlsg. verschwand der Kegel mit den Glykogenteilchen sofort, und an deren Stelle fanden sich anders aussehende größere und kleinere Teile in viel geringerer Zahl; das Bild ähnelte jetzt dem der Glykose und des Dextrins. (Münch. med. Wchschr. **50**. 2089—90. 1/12. 1903.)

PROSKAUER.

Technische Chemie.

Ohlmüller, *Sammlung von Gutachten über Flußverunreinigung. XV. Weiteres Gutachten, betreffend die Beseitigung der Kanalabwässer der Residenzstadt Schwerin* (vgl. Arbb. Kais. Ges.-A. 5. 395; **14**. 453). Das Gutachten beantwortet die Frage, ob durch die Einführung der städtischen Abww. in den großen Schweriner See eine derartige Verschlechterung des Seew. eingetreten ist, daß Vorkehrungen getroffen werden müssen, um den Gesundheitszustand zu erhalten und etwaige Gefahren für die Anwohner zu beseitigen, ob ferner durch die Einführung der Abwässerung seitens der sehr vergrößerten Villenkolonie Ostorf, des Schlosses, des Marstalles der Idiotenanstalt und der Irrenheilanstalt Sachsenberg in die um Schwerin liegenden kleineren Gewässer, selbst wenn die Stadtverwaltung eine Kläranlage herrichtet, die Reinigung der Wasserbecken wesentlich erschwert oder gar vereitelt wird, und ob die kleineren Gewässer durch die ungeklärte Einführung der Abww. nicht für die Stadt Gefahren für die Gesundheit herbeiführen können. (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 243—57.)

PROSKAUER.

Ohlmüller, *Sammlung von Gutachten über Flußverunreinigung. XVI. Gutachten des Reichsgesundheitsrates über die Einleitung des Mainzer Kanalwassers*

einschließlich der Fäkalien in den Rhein. Mit einem Anhang (Einleitung von Abwässern in den Rhein und seine Nebenflüsse auf der Strecke vom Bodensee bis zur Nahemündung). Das Gutachten enthält eine Charakteristik der Wasserführung des Rheins bis Mainz (Gefälle und Stromgeschwindigkeit, Beschaffenheit des Flußbettes, Beschaffenheit des Rhein- und Main-W.). Von den durch die Ermittlungen zutage gebrachten Ergebnissen sei erwähnt, daß die Verunreinigung, welche der Rhein durch die Wiesbadener Abww. erfährt, nach kurzem Lauf bereits wieder ausgeglichen ist; sie erlauben ferner den Schluß, daß bei einer Einleitung des Mainzer Kanalw. inkl. der Fäkalien unter der gleichen Bedingung einer Vorreinigung das Rheinw. etwa oberhalb Budenheim wieder die gleiche Beschaffenheit haben würde wie oberhalb Mainz. — Es folgt die „Beurteilung der geplanten Einleitung der Mainzer Kanalww. einschl der Fäkalien in den Rhein". Danach ist das Einleiten zuzulassen unter folgenden Bedingungen: a) Das gesamte städtische Abw. ist von Schwimm- und Sinkstoffen bis zur Größe von 3—2 mm Durchmesser durch eine mechanische Kläranlage zu befreien. — b) Das Einleiten des geklärten Abw. soll so geschehen, daß möglichst rasch eine Vermischung mit dem Flußw. erfolgt. — c) Die Notauslässe sind mit Vorrichtungen zur Zurückhaltung der gröberen Schwimmstoffe zu versehen. — d) Dicht unterhalb der Einleitungsstelle des geklärten Abw. und unterhalb der Mündungen der Notauslässe ist die Errichtung von Wasch- und Badeanstalten und Schiffsliegeplätzen in der Regel zu verbieten. — e) Bei Typhus ist neben der Anzeigepflicht ein häuslicher Desinfektionszwang polizeilich anzuordnen. — f) Es sind Vorkehrungen zu treffen, daß in Zeiten von Epidemien, deren Erreger durch das W. verschleppt werden, eine allgemeine Desinfektion der Abww. erfolgen kann. — g) Es ist dafür zu sorgen, daß der Schiffsbevölkerung an den Anlegestellen und Liegeplätzen einwandfreies Trinkw. leicht zugänglich ist. (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 258—337.) PROSKAUER.

Rubner u. **Schmidtmann**, *Sammlung von Gutachten über Flußverunreinigung.* XVII. *Gutachten des Reichsgesundheitrates über die Einleitung der Mannheimer Kanalwässer in den Rhein.* Mit einem Anhang (Überblick über die Bodengrundlagen der Umgegend von Mannheim mit Bezug auf die Möglichkeit der Anlage von Rieselfeldern für die Sanierung der städtischen Schmutzwässer von **A. Orth**.) — Das Gutachten enthält die Beurteilung der gegenwärtigen sanitären Verhältnisse unter dem Einflusse der provisorischen Kanalisation Mannheims nach dem Neckar, der Wasserbeschaffenheit des Rheins (zwischen Mannheim und Worms) und des Neckars, ferner die Beurteilung des generellen Projektes der Schwemmkanalisation Mannheims nach dem Rhein, die Nachprüfung der von der Stadt Mannheim in Angriff genommenen Ableitung der Fäkalien u. Schmutzwässer nach dem Rheine und Schlußsätze, aus denen folgende allgemein wichtigen Punkte anzuführen sind: Die Benutzung des für Mannheim in Betracht kommenden rieselfähigen Landes zur Reinigung der Gesamtmenge oder eines Teiles der Abwässer stehen vor allem Interessen der Trinkwasserversorgung von Mannheim und dessen weiterer Umgebung mit Grundwasser entgegen. Im Rheine, der hier als Vorfluter dienen soll, konnte das Bestehen einer Flußverunreinigung, welche die Einleitung von Sielwässer als unstatthaft erscheinen ließ, z. Z. nicht nachgewiesen werden. Es sollen vor dem Einleiten die Schwimmstoffe bis 3 mm Durchmesser und die Sinkstoffe durch einen Aufenthalt von 40 Min. in Klärbecken bei höchstens 2 cm Geschwindigkeit pro Sekunde abgeschieden werden. Auch das aus den Regen- u. Notauslässen tretende W. soll vor dem Einlauf in den Rhein u. Neckar durch Rechen, Siebe oder andere ähnlich wirkende Vorrichtungen vorher gereinigt werden. Der Reinheitszustand des Flusses soll durch regelmäßige Unterss. überwacht, bei ansteckenden Krankheiten die Desinfektion der Ausscheidungstoffe angeordnet werden, außerdem kann

die Aufsichtsbehörde nach ihrem Ermessen allgemeine Desinfektion der Abwässer verlangen. Erweist sich die Leistungsfähigkeit der Kläranlage bei steigender Bevölkerungszahl auf Grund anzustellender Unterss. und der dauernden Überwachung als ungenügend, so ist auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse eine Änderung der Reinigungsanlage, sei es durch Verminderung der Geschwindigkeit, Vergrößerung der Absatzräume oder in sonst geeigneter Weise herbeizuführen. Verlangt wird ferner eine schnelle Vermischung des Kanalw. mit dem Flufsw. Als gutes Trinkw. ist das Rheinw. schon jetzt nicht anzusehen. Da Worms aus dem Rhein sein Trinkw. entnimmt (centrale Filter), so äufsert sich das Gutachten hinsichtlich dieser zwischen Worms u. Mannheim entstehenden Streitfrage dahin, dafs die vorgeschriebenen Desinfektionsmafsregeln der Ausscheidungen bei Kranken und die allgemeine Abwasserdesinfektion (durch Chlorkalk in besonderen Becken) die Abschwemmung wesentlicher Mengen von Krankheitserregern zu verhindern in der Lage sein wird. Es ist anzunehmen, dafs der Rhein bis Worms einen Teil der angeschwemmten Sielwasserbestandteile durch Selbstreinigung verliert. Durch die Mündung des Sielnetzes und die Zwischenschaltung einer Kläranlage dürften für die Reinheit des Flufsw. bei Worms kaum ungünstigere Verhältnisse entstehen, als sie bislang durch die Einleitung der ungereinigten Kanalww. in den Neckar bestanden haben. Es ist anzunehmen, dafs die Durchführung der geplanten Abwässerbeseitigung Mannheims das Wasserwerk und die öffentliche Gesundheit von Worms in ungünstigem Sinne nicht beeinflussen wird. Die Vff. fürchten die Zunahme der städtischen Abwässer infolge des Anwachsens der Bevölkerung für den Zustand des Rheines weniger als die Vermehrung der industriellen Abgänge. (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 338—86.) PROSKAUER.

W. C. Heraeus, *Über Konzentration von Schwefelsäure.* Vf. bestreitet die Richtigkeit der von HARTMANN u. BENKER (S. 226) bezüglich der Platinabnutzung gemachten Angaben. Bei Verwendung der fast ausschliefslich im Gebrauch befindlichen Platingoldapp. ist der Platinverlust bei dauernder Herst. 97—98%iger S. im Mittel noch nicht 0,2 g auf die Tonne. Die App. selbst kosten im Höchstfalle etwa nur die Hälfte des von HARTMANN u. BENKER angegebenen Preises. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1201—2. 15/12. 1903. Hanau.) WOY.

Hugo Schön, *Kalksandsteinfabrikation.* Zu dem gleichlautenden Artikel von SCHOCH (Die Chem. Ind. **26**. 381; C. **1903**. II. 920) bemerkt Vf., dafs SCHOCH in seinem Urteil über den Wert des Kalklöschverfahrens im Härtekessel nach dem ehemaligen D. R. P. 82785 den tatsächlichen Verhältnissen nicht gerecht wird. Dieses Verf. bringt grofse wirtschaftliche Vorteile mit sich und ist in mehr als 50 Fabriken im Gebrauch. Umgekehrt verdient die Kalklöschtrommel in der Ausführung FORSTREUTER-BEIL durchaus nicht das ihr von SCHOCH gespendete Lob. Ebenso ist SCHOCHs Anschauung über den praktischen Wert der Aufbereitungsmaschine SCHWARZ-MEURER irrtümlich. (Die Chem. Ind. **26**. 621—24. 15/12. 1903). WOY.

Schoch, *Kalksteinfabrikation.* Vf. erwidert vorstehenden Artikel dahin, dafs er lediglich die 277 W.-E. der Kalklöschwärme in Kohle, resp. Geldwert umgerechnet habe und hieraus seine dem Kalklöschverf. im Härtungskessel ungünstige Schlüsse gezogen habe, die sich mit diesbezüglichen Verss. gedeckt haben. Die STAVENHAGEN-HARTMANNschen Verss. stehen vorerst zur derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnis in unaufgeklärtem Widerspruch. (Die Chem. Ind. **26**. 624—25. 15/12. 1903.) WOY.

B. Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde.* Bericht über Fortschritte im 2. Vierteljahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 67—70. 1/11. 99—102. 15/11. 1903.) WOY.

J. P. Doanides, *Lösung von Silber aus blei- und silberhaltigen Mineralien durch die Waschwässer.* Die Hüttengesellschaft von Laurium verarbeitet seit etwa 35 Jahren die alten Halden von Laurium, wobei die jetzt etwa 4% Blei und 0,1% Ag enthaltenden früheren Abgänge durch Waschen aufgearbeitet werden. Das Waschw. wird immer wieder in den Betrieb zurückgeführt. Als W. dient ein Brackw. aus einem benachbarten Brunnen und etwa der 12. Teil Meerw. Ersteres hatte im Liter 3,480 g Abdampfrückstand, 1,704 g Cl, 0,230 g SO_3, 0,405 g CaO, 0,211 g MgO. Silber war in 50 Litern, die eingedampft wurden, nicht nachweisbar. Das Meerw. hatte im Liter 40,71 g Abdampfrückstand, 22,67 g Cl, 2,57 g SO_3, 1,14 g CaO, 2,134 g MgO, 0,008 g Ag. Das in den Betrieb zurückgeführte W. hatte nach sorgfältigster Filtration im Liter 20,79 g Abdampfrückstand, 10,897 g Cl, 1,404 g SO_3, 1,080 g CaO, 1,656 g MgO und 0,350 g Ag. Augenscheinlich wirkt das im W. enthaltene NaCl auf das gebildete AgCl lösend. Blei war im W. nicht nachweisbar, vermutlich infolge Ggw. von SO_3. (Revue général de Chimie pure et appl. **6**. 485—86. Dez. [Mai] 1903. Laurium.) Woy.

C. Knoch, *Über Milchzucker-Fabrikation.* Vf. beschreibt an der Hand von Zeichnungen den jetzt üblichen Gang der Milchzucker-Fabrikation. (Milch-Ztg. **32**. 785—86. 12/12. 803—6. 11/12. 1903.) Woy.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Preßhefenfabrikation.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen im 1. Halbjahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 109—11. 15/11. u. 140—43. 1/12. 1903.) Woy.

Ergebnisse *der Weinstatistik für 1901 und 1902. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte.* Außer den analytischen Ergebnissen enthält der Bericht Angaben über die verschiedenen Umstände und Einflüsse, welche, wie Lage und Bodenart des Weinbergs, Traubensorte, Zeit der Lese, Witterung, Kellerbehandlung des Weines, Zeit des Abstiches u. so fort, für die schließliche Zus. des Weines in Betracht kommen. Es werden veröffentlicht die Berichte der staatlichen Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Unterss. betraut sind: 1. Preußen, önochemische Versuchsstation Geisenheim (von K. Windisch). — 2. Bayern, landw. Kreisversuchsstation Würzburg (Th. Omeis). — 3. Württemberg, Chem. Lab. Kgl. württemb. Centralstation für Gewerbe und Handel. — 4. Baden, landw. Vers.-Stat. Augustenberg (Behrens). — 5. Hessen. A. Rheinhessen, Chem. Unters.-Amt Mainz (Meyrhofer). — B. Bergstraße und Odenwald, Chem. Unters.-Amt Darmstadt (Weller). — 6. Elsaß-Lothringen, landw. Vers.-Stat. in Colmar i. E. (Kulisch). (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 155—242.) Proskauer.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle.* Bericht über das 2. Vierteljahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 70—72. 1/11. 1903.) Woy.

E. Schnabel, *Über das Reduktionsvermögen der Hilfsbeizen.* Die Verss. des Vf. bezweckten, Anhaltspunkte darüber zu gewinnen, in welchem Grade den einzelnen Hilfsbeizen die Fähigkeit zukommt, Chromoxyd auf der Wolle zu fixieren. Die Unterss. konnten aber aus Zeitmangel nicht zu Ende geführt werden, und die jetzt publizierten Verss. können nicht ohne weiteres auf den Beizprozeß übertragen werden, da sie ohne die Ggw. von Wolle ausgeführt sind. Die Verss. wurden wie folgt ausgeführt:

Erstens wurden in $^1/_2$ l-Kolben am Rückflußkühler gekocht je 100 ccm Kaliumbichromat (= 1 g), 100 ccm Schwefelsäure (= 1 g), 50 ccm Hilfsbeize (= 0,5 g), 50 ccm W. Dann wurden in einer zweiten Versuchsreihe gekocht je 100 ccm

Kaliumbichromat, 100 ccm Hilfsbeize, 100 ccm W. Die nicht reduzierte Chromsäure wurde nach dem Erkalten nach der Blutlaugensalz-Tüpfelmethode bestimmt, d. h. es wurde der Lsg. ein Überschuſs an Ferro-Ammoniumsulfat zugesetzt, unter gleichzeitigem kräftigen Ansäuern und darauf mit gegen Ferro-Ammoniumsulfat eingestelltem Bichromat zurücktitriert.

Die zu den Verss. verwendeten Hilfsbeizen waren: *Weinstein*, *Vegetalin*, *Laktolin*, *Milchsäure*, *Lignorosin*. Die Ergebnisse der Verss. hat der Vf. in einer Tabelle zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daſs in Abwesenheit von S. nur ein Teil des unter Säurezusatz ausnutzbaren Reduktionsvermögens der Hilfsbeizen während der in der Praxis üblichen Beizdauer von ca. $1^1/_2$ Stunden wirksam gewesen ist. Bei Weinstein ist schon nach $1^1/_2$stündigem Kochen das Maximum seiner reduzierenden Wirkung erreicht, bei den übrigen Hilfbeizen sind selbst nach 3stündigem Kochen noch keine konstanten Zahlen erreicht. Auffallend ist die verschiedene Wirkungsgeschwindigkeit von Laktolin und Milchsäure bei Ggw. von H_2SO_4. Man sollte annehmen, daſs nach gleichlangem Kochen die Ausbeuten dem Gehalt der Bäder an freier Milchsäure äquivalent seien. Das ist aber nicht der Fall. Vielmehr setzt der niedrigere Milchsäuregehalt des Laktolinbades schon gleich zu Beginn des Kochens mit einer viel gröſseren Wirkungsgeschwindigkeit ein, um bei längerem Kochen allmählich sich zu verlangsamen, im Gegensatz zum Milchsäurebade. Erst nach längerem Kochen nähern sich die Ausbeutewerte dem Verhältnis der Milchsäuregehalte. (Färberzeitung **14**. 433—35. 15/12. 1903.) PRAGER.

Carl Schwalbe, *Farbstoffe*. Bericht über Fortschritte im 2. Vierteljahr. (Chem. Ztschr. **3**. 72—75. 1/11. 1903.) WOY.

Leopold Löbel, *Der Ersatz von Alkalien durch Ketone und Aldehyde in photographischen Entwicklern*. LUMIÈRE und SEYEWETZ haben als Ersatz von Alkalien bei der Entw. die Verwendung ihres Formosulfits empfohlen, das sie als eine molekulare Verb. von Natriumdisulfit und Formaldehyd auffassen. Im Gegensatz zu der Behauptung der genannten Autoren hat Vf. gefunden, daſs Formosulfit sehr erheblich langsamer wirkt als Alkalien. Als Entwickler wurden hierbei verwendet Hydrochinon, Brenzkatechin, Paramidophenol und Edinol. Das Bild erschien bei Verwendung von Formosulfit statt NaOH erst nach etwa viermal und war völlig entwickelt nach 4—6mal so langer Zeit. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 470—71. Dez. 1903.) WOY.

K. Sievern, *Textilindustrie*. Bericht über Erscheinungen des 1. Halbjahres 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 75—77. 1/11. 1903.) WOY.

Johannes Paessler, *Über das Verhalten von Myrobalanen-Extrakten bei der Aufbewahrung unter verschiedenen Verhältnissen*. Durch YOUL u. GRIFFITH (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 428; C. **1901**. II. 244) ist an Myrobalanenbrühen hoher Konz., durch den Vf. an solchen niedriger Konz. festgestellt worden, daſs beim Stehenbleiben schon nach kurzer Zeit ein beträchtlicher Gerbstoffverlust, bis 33%, durch Übergang des Gerbstoffs in Nicht-Gerbstoff und Unlöslichwerden stattfindet. Dagegen hat Vf. gefunden, daſs bei der Lagerung von Myrobalanen-Extrakten erst bei sehr langer Lagerung in w. Räumen ein Gerbstoffverlust zu befürchten ist, nach einem Jahre erst 10%. Ein Zusatz von Salicylsäure hindert bei w. Lagerung den Rückgang nicht. Es empfiehlt sich, die Extraktfässer in einem gleichmäſsig kühlen Raume zu lagern. (Collegium Nr. **89**. 369—73. 19/12. 1903. Freiberg i. S. Deutsche Versuchsanstalt für Leder-Industrie.) WOY.

L. Lindet, *Über einige alten Brote*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1148 bis 1151. 5/12. 1903. — C. **1903**. II. 1351.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12d. Nr. 146054 vom 6/5. 1902. [4/1. 1904].

Johan Ivar Rudelius u. **Axel Ferdinand Boklund**, Lund (Schweden), *Verfahren und Vorrichtung zum Abscheiden von Luft und Gasen aus Flüssigkeiten.* Um Gase aus Fll., die solche nicht leicht abgeben u. zu Blasen- u. Schaumbildung neigen, z. B. um die während des Molkereibetriebes in die *Milch* gelangte Luft abzuscheiden, wird die zu entgasende Fl. einem geschlossenen Behälter unter vollem und gegebenenfalls erhöhtem Druck zugeleitet, in welchem Behälter sich die in der Fl. befindlichen Luft- oder Gasblasen abscheiden und auf der Oberfläche unter Druck ansammeln können, und dann dieser Druck plötzlich verringert wodurch eine plötzliche Ausdehnung der aufserhalb der Flüssigkeit auf ihr schwimmenden Luftblasen veranlafst und dadurch ein Zerplatzen der feinen, die Blasen bildenden Flüssigkeitshäute bewirkt u. die von ihnen eingeschlossene Luft freigegeben wird, die dann in geeigneter Weise aus dem Gefäfse entfernt wird.

Kl. 12i. Nr. 148124 vom 11/2. 1902. [9/1. 1904.]

Charles Frederic Mayblub, Levallois, *Verfahren zur Entschwefelung von neben Schwefel teerige Bestandteile enthaltenden Massen, insbesondere von gebrauchter Gasreinigungsmasse.* Die genannten MM. werden mit *Lampenpetroleum*, dessen Kp. über 150°, bei der Siedetemperatur des Petroleums der Extraktion unterworfen. Es vollzieht sich dann der Löseprozefs unter der Begleiterscheinung des Schmelzens des *Schwefels*, wodurch seine Ausziehung sehr begünstigt wird. Nimmt man dabei Lampenpetroleum, dessen Kp. ungefähr bei 250° liegt, so kommt man zu einer Lösbarkeit bis 110%. Aufserdem ist der gewonnene Schwefel auch von den so lästigen Teerbeimengungen, die mit Schwefelkohlenstoff aus solchen MM. extrahierter Schwefel immer zeigt, frei u. zeigt demzufolge eine gelbe Farbe. Er enthält nur Spuren von fremden Substanzen, welche beim Filtrieren event. hineinkommen, die aber bequem durch Dest. entfernt werden können.

Kl. 12o. Nr. 147968 vom 21/2. 1902. [9/1. 1904.]

Swigel Posternak, Paris, *Verfahren zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen, assimilierbaren Phosphorverbindung.* In den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen ist eine organische Phosphorverb. von der Formel $C_6H_9P_2O_9$ enthalten, welche als selbständiger phosphorhaltiger Reservestoff in den Kotyledonen, bezw. Knollen, Rhizomen etc. aller Chlorophyllpflanzen abgelagert ist. Es wurde nun gefunden, dafs diese in den Pflanzen enthaltene organische Phosphorverb. in schwachen Mineralsäuren, auch in Ggw. von Erdalkalien, die man gewöhnlich in den Pflanzen vorfindet, leicht l. ist, und dafs die pflanzlichen Eiweifsstoffe bei Ggw. genügender Mengen dieser Phosphorverb. in verd. Mineralsäure unl. werden. Für die Gewinnung der Phosphorverb. wird deshalb zweckmäfsig ein Extrakt benutzt, der erhalten wird, indem man die vegetabilischen Stoffe, wie Samen, Knollen und Ölkuchen, zweckmäfsig in zerkleinertem Zustande, der Einw. schwacher Alkalilaugen aussetzt und sodann mit verd. Mineralsäuren behandelt. Aus der Lsg. läfst sich dann das zu Nährzwecken verwendbare Prod. gewinnen.

Kl. 12o. Nr. 147969 vom 21/2. 1902. [6/1. 1904].

Swigel Posternak, Paris, *Verfahren zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen, assimilierbaren Phosphorverbindung.*

Es wurde gefunden, daſs die phosphorfreien organ. Verbb., die sich in den von Eiweiſs befreiten Samen, bezw. Ölkuchenextrakten befinden, in organisch saurer Lsg. und in Abwesenheit von freier Mineralsäure durch essigsaures Kupfer oder durch ein anderes, durch Schwefelwasserstoff zerlegbares Acetat, z. B. Nickel-, Kobalt- oder Bleiacetat, nicht fällbar sind, während die in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltene organische Phosphorverb. unter diesen Bedingungen ausgefällt werden kann. Die Ausfällung geschieht in der Form von Doppelsalzen der entsprechenden Metallbase u. der in den Pflanzen normal vorkommenden Erdalkalien, des Eisens und Mangans. — Das Verf. zur Gewinnung der organischen Phosphorverb. besteht darin, daſs man die essigsauren Auszüge, welche z. B. aus den gemäſs Pat. 147968 (vorstehend) darstellbaren mineralsauren Auszügen durch doppelte Umsetzung mit einem Alkaliacetat gewonnen werden, unter Umrühren mit passenden Mengen eines Calciumsalzes und eines durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallsalzes versetzt, worauf der dadurch hervorgerufene Nd. gewaschen und nach Anrühren mit W. mit Schwefelwasserstoff behandelt, das entstehende Schwefelmetall abfiltriert, die Lsg. im Vakuum eingeengt und der Sirup direkt oder nach vorheriger Behandlung mit starkem A. getrocknet wird.

Kl. 12o. Nr. 148069 vom 27/10. 1901. [12/1. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 136135 vom 17/4. 1901; vgl. C. **1902**. II. 1286.)

Aktien-Gesellschaft der Revaler chemischen Fabrik Richard Mayer, Reval (Rufsland), *Verfahren zur Herstellung von Alkali- oder Erdalkaliantimonlaktaten.* Nach dem Verf. des Hauptpatents kann man nicht nur die Alkalierdalkalidoppelsalze, sondern auch die einzelnen Alkali- und Erdalkaliantimonlaktate darstellen, indem man an Stelle von Gemischen die einzelnen sauren Alkali- oder Erdalkalilaktate in einem Schüttelapp. unter Luftzuführung mit Antimonpulver behandelt.

Kl. 12o. Nr. 148080 vom 26/9. 1902. [11/1. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester.* Natriumacetessigester wird mit Isopropylidenacetessigester zu Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester gemäſs der Gleichung:

$$C_2H_5O\cdot CO\cdot C\begin{cases}C(CH_3)_2\\ CO\cdot CH_3\end{cases} + NaCH\begin{cases}CO(OC_2H_5)\\ CO\cdot CH_3\end{cases} = CO\begin{cases}OC_2H_5\\ ONa\end{cases} + \begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO(OC_2H_5)\\ CO\cdot CH{=\!=}C\cdot CH_3\end{matrix}$$

kondensiert. Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester ist ein farbloses oder gelbliches Öl von schwachem aromatischem Geruch. Kp_{16}. 146—148°. Der Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester soll als Vorprodukt für die Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 148110 vom 21/4. 1903. [6/1. 1904].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Monoamido- und Monoxyanthrachinon und von Halogenderivaten derselben.* Die *Amido-* u. *Oxybenzoyl-o-benzoesäuren*, welche man durch Nitrieren der Benzoyl-o-benzoesäure, Reduktion des Nitroprod. u. Diazotieren u. Verkochen der Amidoverb. erhält, werden abweichend von den *p-Dimethylamido-* und den *p-Methoxybenzoylbenzoesäuren*, der Metareihe angehörenden Amido- und Oxybenzoyl-o-benzoesäuren, beim Erhitzen mit Schwefelsäure fast quantitativ in Amido-, bezw. Oxyanthrachinon umgewandelt werden. Ebenso glatt wie die freien Oxy- u. Amidoverbb. reagieren beim Erhitzen mit Schwefelsäure die halogensubstituierten m-Amido- und m-Oxy-

benzoyl-o-benzoesäuren. Diese Halogenderivate werden erhalten, indem man entweder die Anhydride der Halogenphtalsäuren mit Benzol oder mit Halogenbenzol kondensiert, die erhaltenen Prodd. nitriert und daraus die Amido- und Oxyderivate darstellt; oder Phtalsäureanhydrid mit Halogenbenzol kondensiert, die resultierenden Körper nitriert, durch Reduktion die Amido- und durch Diazotieren u. Verkochen die Oxyverbb. gewinnt. Die Nitro-, Amido- und Oxyverbb. erhält man, wie auch die den Amido- u. Oxyverbb. entsprechenden Anthrachinonderivate, in fast theoretischer Ausbeute. — *m-Nitrobenzoyl-o-benzoesäure*, aus Essigsäure, F. 186—187°, liefert bei der Reduktion die *m-Amidobenzoyl-o-benzoesäure*, aus A., F. 165° unter Zers., welche durch Diazotieren u. Zerlegen der Diazoverb., die bei 181—182° schmelzende *m-Oxybenzoyl-o-benzoesäure* ergibt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert die m-Amidobenzoylbenzoesäure Amidoanthrachinon, welches mittels konz. Salzsäure in das *α-Amido-* und das *β-Amidoanthrachinon* zerlegt wird, während die m-Oxybenzoyl-o-benzoesäure in analoger Weise ein Gemisch von *o-* u. *m-Oxyanthrachinon* ergibt, die man in bekannter Weise trennen kann. Halogenderivate: Die nach Patent 75288 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 822 u. C. **94**. II. 574) erhältliche *p-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure* (F. 151—153°) gibt beim Nitrieren mit Mischsäure die *m-Nitro-p-chlorbenzoyl-o-benzoesäure*. F. der durch das Natriumsalz und nachheriges Umkristallisieren aus A. gereinigten S. 202—204°. Bei der Reduktion der Nitrosäure wird die *m-Amido-p-chlorbenzoyl-o-benzoesäure*, F. 175—176°, erhalten, welche nun beim Erhitzen mit Schwefelsäure das *2,3-Amidochloranthranchinon* (F. des sublimierten Prod. 280—283°) liefert. Aus der Amidochlorbenzoylbenzoesäure erhält man durch Diazotieren und Verkochen die entsprechende Oxyverb., die beim Kondensieren mit Schwefelsäure das *Oxychloranthrachinon* (aus A. goldgelbe Nadeln, F. 258—260°) liefert. Das Oxychloranthrachinon kann man sehr bequem aus der Amidochlorbenzoylbenzoesäure in einer Operation darstellen, indem man die diazotierte Amidochlorbenzoylbenzoesäure in konz. schwefelsaurer Lsg. verkocht. Genau wie die Chlorbenzoylbenzoesäure verhält sich auch die *p-Brombenzoylbenzoesäure*, F. 169°, bei den oben beschriebenen Operationen, wobei man das *Amidobrom-(2,3)-anthrachinon*, F. 267—270°, und das *Oxybromanthrachinon*, F. 249—252°, erhält. Ebenso leicht lassen sich die aus den halogensubstituierten Phtalsäuren u. Benzol und aus den halogensubstituierten Phtalsäuren und Halogenbenzol dargestellten halogensubstituierten Benzoyl-o-benzoesäuren nitrieren, reduzieren, diazotieren und die Diazoverbb. zu den Oxyderivaten verkochen. Aus den Amido- u. Oxyderivaten der halogensubstituierten Benzoylbenzoesäuren erhält man beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Amido- und Oxyverbb. der halogensubstituierten Anthrachinone.

Kl. 18a. Nr. 147326 vom 7/9. 1901. [5/1. 1904].

Syndicat de l'acier Gérard (société civile d'études), Paris, *Verfahren und Anlage zur Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen.* Die Darst. geschieht in einem mit einem elektrisch betriebenen Raffinierofen verbundenen Schachtofen. Um beispielsweise Stahl gemäfs vorliegender Erfindung zu erzeugen, wird das zu verarbeitende Erz in der üblichen Weise vorbereitet und in einem Schachtofen in Schwammform in üblicher Weise reduziert. Solange der Schachtofen in Betrieb ist, findet ein ununterbrochener Kreislauf der Gase statt, d. h. nach Einleitung des Betriebes mittels eines Gaserzeugers, der dann wieder völlig abgesperrt wird, treten die Schachtofengase (Gichtgase) unter Einw. eines Dampfstrahles in den Raffinierofen, werden dort unter Zuführung von Luft verbrannt, um das sich in diesem Ofen ansammelnde Metall flüssig zu erhalten, und ziehen alsdann wieder in den Schachtofen zu neuem Kreislauf. Ist das Erz in letzterem reduziert, so wird es durch am Rastansatz des Schachtofens angeordnete Elektroden zum Schmelzen gebracht unter Anwendung eines elektrischen Stromes von niederer

Spannung und hoher Stromstärke. Das fl. Metall wird durch einen unter den Elektroden vorgesehenen Kanal in den Raffinierofen geleitet, während die Schlacke über eine Überlaufplatte abgeleitet wird. Wenn sich in dem Raffinierofen fl. Metall in genügender Menge angesammelt hat, wird der Schachtofen aufser Betrieb gesetzt, die Gichtgasleitung wird infolgedessen abgesperrt, und demgemäfs hört auch die Zuleitung des Dampfes auf. Das Raffinieren erfolgt nun unter Einw. des elektrischen Stromes und der auch weiterhin vorgewärmten, hier zugeführten Luft, wobei die entstehenden Gase durch einen besonderen Kanal abgeführt werden. Zu diesem Zweck ist an der Sohle des Raffinierofens eine Elektrode und an der Ofendecke die zweite Elektrode derart angebracht, dafs sie in das fl. Metall eingetaucht werden kann. Bei Anwendung eines elektrischen Stromes von hoher Spannung und relativ niederer Stromstärke wird das fl. Metall derartig in Wallung gebracht, dafs eine grofse Zahl von kleinen Tropfen in die Höhe geschleudert werden, und gleichzeitig wird durch die Wallung ein genügendes Durchrühren (*Puddeln*) des fl. Metalles erzielt. Hierdurch wird die Berührungsfläche des fl. Metalles mit den den Raffinierofen passierenden Gasen derartig vergröfsert, dafs das Raffinieren in bekannter Weise, aber in kürzerer Zeit vor sich geht, worauf das fertige Metall aus dem Raffinierofen abgestochen werden kann.

Kl. 22b. Nr. 148031 vom 18/1. 1903. [5/1. 1904].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen.* Farbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe von reinerer, grünerer Nuance und gröfserer Echtheit als die nach Pat. 97638 (vgl. C. **98**. II. 690), bei welchen im Naphtalinkern eine Sulfogruppe in Orthostellung und eine Alkyloxygruppe in Parastellung zum Methankohlenstoff steht, werden erhalten, wenn im Naphtalinkern die Orthostellung zum Methankohlenstoff durch die Alkyloxygruppe substituiert wird und die Parastellung frei bleibt. Derartige Farbstoffe lassen sich auf zweierlei Weise aus den Kondensationsprodd. von *Tetralkyldiamidobenzhydrol* mit *2-Naphtol-3,6-disulfosäure* und *2-Naphtol-6,8-disulfosäure* erhalten, indem man dieselben entweder zuerst oxydiert und dann alkyliert oder umgekehrt verfährt. Im ersteren Falle läfst sich nun merkwürdigerweise die gebräuchliche Methode der Alkylierung mit Halogenalkyl (DRP. 97822; vgl. C. **98**. II. 690) nicht durchführen. Brauchbare Resultate werden vielmehr nur bei Anwendung von Arylsulfosäureestern oder Schwefelsäuredialkylestern erhalten. Für technische Zwecke ist die Anwendung der ersteren vorzuziehen. Umgekehrt geben diese Alkylierungsmittel keine guten Resultate, wenn man die Leukoverbb. alkylieren will. Diese reagieren vielmehr gut mit Alkylhalogenen. Bei der Oxydation erhält man dann die gleichen Farbstoffe, wie bei der Alkylierung der Carbinole. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle grün bis gelbgrün. Die Färbungen sind wasch- und alkaliecht, sehr lichtecht und von vollkommener Gleichmäfsigkeit. Von den Farbstoffen des Pat. 58483 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 873 u. C. **92**. I. 78) unterscheiden sich die nach vorliegendem Verf. erhältlichen Farbstoffe, wie bereits erwähnt, durch ihre wesentlich lebhaftere und grünere Nuance, sowie ihre Alkaliechtheit. Während der Farbstoff des Pat. 58483 aus β-Naphtoldisulfosäure R mit Sodalsg. blau, der β-Naphtol-γ-disulfosäure farblos wird, werden die nachfolgend beschriebenen entsprechenden Farbstoffe durch Soda nicht oder nur sehr wenig verändert.

Kl. 22e. Nr. 148024 vom 29/9. 1900. [9/1. 1903].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt bläulicholivgrün bis olivgelbbraun färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen.* Durch Einw. von Schwefel und Natronlauge, sowie Schwefel-

alkalien auf *p-Amidophenol*, bezw. *p-Nitrophenol*, oder auf *Chinon* und *Hydrochinon* in Ggw. von Ammoniak oder von Aminen der Fettreihe, erhielt VIDAL auf Baumwolle direkt schwarz, bläulichschwarz oder grünlichschwarz ziehende Farbstoffe, aber stets von unbestimmter, nicht scharf ausgeprägter Nuance. Auf Baumwolle direkt bläulicholivgrün bis olivgelbbraun ziehende, durch hervorragende Eigenschaften ausgezeichnete Farbstoffe werden nun erhalten, wenn man p-Amidophenol sowie seine Derivate und Substitutionsprod. mit Alkalipolysulfiden, bezw. Schwefelalkalien und Schwefel oder Alkalien, sowie deren Carbonaten und Schwefel, oder allen anderen bis jetzt zum Schwefeln benutzten Materialien in Ggw. von metallischem *Kupfer* in reiner Form oder in Form seiner Legierungen erhitzt. Dabei können die Mengenverhältnisse der angewendeten Materialien, mit Ausnahme des Kupfers, und die Temperatur innerhalb weiter Grenzen schwanken. Mit der Menge des angewendeten metallischen Kupfers ändert sich nämlich die Nuance von bläulichgrün in olivgrün, und bei Anwendung noch größerer Mengen von Kupfer schlägt die Nuance in olivgelbbraun um.

Kl. 22e. Nr. 147162 vom 7/1. 1902. [5/12. 1903].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo in trockenen Stücken.* Um Indigopaste in trockene Stücke überzuführen, welche beim bloßen Befeuchten mit Wasser, ohne eine Naßmahlung zu erfordern, in feinste Teigform zerfallen und gleichzeitig eine bequeme Dosierung gestatten, mischt man *Indigopaste* mit Stärke, eventuell unter gleichzeitigem Zusatz von indifferenten Füllmitteln, wie *Kieselgur*, *Tripolith*, *Magnesia*, *Ton*, *Kreide*, *Speckstein* oder dgl. — und zwar entweder von einer dieser letzteren Substanzen für sich allein oder von mehreren derselben im Gemisch — preßt die Mischung nach dem Filtrieren zu festem Kuchen, aus welchem man Stücke beliebiger Größe und Form herausschneidet und trocknet.

Kl. 22f. Nr. 147362 vom 26/10. 1902. [26/11. 1903].

Gronewald & Stommel, Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung benzin- und fettlöslicher Farbstoffe.* Die bisherigen Verff. zur Herst. fettlöslicher Farbstoffe, was durch Überführen von basischen Farbstoffen in fettsaure Salze geschieht, sind umständlich und zeitraubend. Einfach und billig werden nun solche Farbstoffe durch Umsetzung von basischen Farbstoffen mit den im Pat. 92017 (vgl. C. **97**. II. 559) beschriebenen wasserhaltigen *sauren Alkalioleaten* erhalten. Zu dieser Umsetzung eignen sich alle basischen Farbstoffe, welche als wasserlösliche Salze in den Handel gebracht werden, wie *Fuchsin*, *Nigrosin*, *Rhodamin*, *Auramin*, *Malachitgrün*, *Methylenblau*, aber auch freie Basen, wie *Bismarckbraun*, *Chrysoidin*, *Rocellin*, *Metanilgelb*. Erstere setzen sich mit den sauren Seifen um in ölsaure Farbstoffbasen, Alkalisalze der in den Farbstoffen enthaltenen SS. und freie Fettsäure. Freie Farbstoffbasen werden durch die halbgebundene Fettsäure in fettsaure Salze übergeführt. Bei beiden Rkk. dient das in den sauren Seifen gel. W. als Reaktionsvermittler. Die technische Herst. der neuen Farbstoffe ist verschieden, je nach dem Zwecke, welchem dieselben dienen sollen. Für benzinl. Farbstoffe nimmt man einen größeren Überschuß an saurem Oleat, welcher als Verflüssigungs- und Lösungsmittel dient. Man erhält so eine weiche Farbe, welche sich leicht in Benzin und anderen Fettlösungsmitteln auflöst. Für fettl. Farbstoffe, welche zum Färben von Leder und anderen Fetten verwendet werden sollen, benutzt man als Verflüssigungs- und Lösungsmittel am besten Wachs oder wachsartige Fette, wobei eine harte Farbstoffpaste erhalten wird.

Kl. 23h. Nr. 146976 vom 6/6. 99. [28/11. 1903].

Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher ätherischer Öle.* In der Patentschrift 122451 ist bereits angegeben, daſs sich die nach diesem Pat. mittels Harzölen wasserlöslich gemachten Mineral- u. Teeröle zur Herst. wasserlöslicher, ätherischer Öle ungleich besser u. vorteilhafter eignen, als die bisher hierzu verwendeten, mittels Fettsäuren oder Fettsäureseifen hergestellten emulgierenden Öle, da die in diesen enthaltene Fettsäure in einem wie im anderen Falle nachteilig wirkt. Man verfährt nun in der Weise, daſs die event. mit Ätznatronlauge und Druckluft oder Ozon vorbehandelten ätherischen Öle, bezw. die daraus in reiner Form abgeschiedenen wirksamen Bestandteile, mit den nach Pat. 122451 hergestellten Mineralöl-Harzölmischungen bei einer Temperatur von 50—60° ebenfalls unter Anwendung von Druckluft vermischt werden, worauf das so erhaltene Gemisch nochmals einer Behandlung unter Druck (½—1 Atm.) ausgesetzt und alsdann vorsichtig abgekühlt wird. Von diesen l. ätherischen Ölen kommt *Nelkenöl* (gewöhnlich) u. event. auch *Kampferöl* u. *Lavendelöl*, bezw. deren Lagg., zu Desinfektionszwecken, andere zur Seifenfabrikation und zu Parfümeriezwecken mit groſsem Vorteil und bedeutender Ersparnis zur Verwendung. Der Prozentsatz der hierbei verwendeten äth. Öle ist beispielsweise folgender: Nelkenöl 10—30%, Kampferöl 10%, Lavendelöl 10—30%, *Patschoulyöl* 5—10%, *Geraniol* 5—10%, *Heliotropin* 5—10%, *Terpentinöl* 20—50%, *Menthol* 25%. Die Vorbehandlung mit Lauge findet immer, bezw. nur statt, wenn dem wasserlöslichen Öl mehr als 5% der einzelnen äth. Öle zugesetzt werden.

Kl. 23d. Nr. 147757 vom 25/9. 1902. [18/12. 1903].

(Zus.-Pat. zu Nr. 145413 vom 22/4. 1902; vgl. C. **1903**. II. 1301.)

Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, *Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole.* Es hat sich gezeigt, daſs die freien SS. bei dem Verf. des Hauptpat. auch durch saure Salze, wie Natriumbisulfat, ersetzt werden können. Dieselben können gel. oder in fester Form der Emulsion von Fetten und Fermenten zugegeben werden, so daſs die Lag. erst allmählich eintritt. Die Konzentration ist zweckmäſsig $^1/_{10}$-normal.

Kl. 30h. Nr. 147165 vom 14/3. 99. [27/11. 1903].

Rudolf Emmerich, München, *Verfahren zur Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitskulturen bereiteten bakterientötenden Stoffen aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande.* Die bakterientötenden Stoffe werden in der Regel aus ihren Lagg. durch Eingieſsen der letzteren in das zehnfache Vol. A. oder A. u. Ä. ausgefällt, worauf der entstandene feinflockige Nd. abgesaugt, mit A. u. Ä. gewaschen u. über Schwefelsäure im Vakuum bei 30—36° getrocknet wird. Um die Stoffe nun gegen äuſsere Einw. widerstandsfähig zu machen, wird in ihren Lagg. vor dem Fällen mit A. oder Ä.-A. *Dextrin* gelöst. Hierdurch erhält man bei der weiteren Behandlung (Fällen, Auswaschen, Trocknen) einen trocknen, allseitig in Dextrin eingehüllten, bakterientötenden Stoff, der hierdurch gegen Oxydation geschützt ist und seine Wirkung jahrelang beibehält.

Kl. 30h. Nr. 147470 vom 22/11. 1902. [27/11. 1903.]

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines Heilserums.* Ein Serum, welches die Wirkung des *zimtsauren Natriums* bei der *Hetolbehandlung* der *Tuberkulose* des Menschen erhöht, wird erhalten, wenn man tuberkulöse Tiere so lange mit zimtsaurem Natrium (*Hetol*) behandelt (z. B. intravenös injiziert), bis sie

auf subkutane *Tuberkulinbehandlung* gar nicht oder doch nur in geringem Maſse reagieren, und ihnen dann das Serum in der üblichen Weise entnimmt.

Kl. 30 h. Nr. 147637 vom 5/4. 1903. [10/12. 1903.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 136103 vom 15/4. 1902; vgl. C. **1903**. II. 643.)

E. Sachsse & Co., Leipzig-Reudnitz, *Verfahren zur Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteiles des Blutegels.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daſs in den in bekannter Weise gewonnenen Auszügen die fremden Eiweiſsstoffe in zwei Operationen zur Ausscheidung gebracht werden, und zwar zunächst durch Erhitzen auf 75—80° und dann in der Kälte durch schwaches Ansäuern. Hierdurch wird ein reineres Präparat, bezw. eine bessere Trennung von fremden Eiweiſsstoffen erzielt.

Kl. 30 h. Nr. 147782 vom 4/10. 1902. [17/12. 1903].

Adalbert Kurtek, Berlin, *Verfahren, Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten herzustellen.* Ein unter anderem auch für die gerichtsärztliche Praxis zum biologischen Nachweise des Blutes verwendbares Serum wird in der Weise hergestellt, daſs ein nach Behandlung (intravenöse, intraperitoneale oder subkutane Injektion) eines Tieres mit einer Blutart von diesem Tiere gewonnenes Blutserum mit einer oder mehreren anderen Blutarten B. C. D. u. s. w. so lange versetzt wird, bis die nicht spezifischen, den Blutarten B. C. D. u. s. w. entsprechenden Serumanteile aus dem vorhin gewonnenen Antikörpergemisch (Blutserum) ausgefällt und entfernt sind und ein Aktivserum erhalten wird, welches in den Blutarten B. C. D. u. s. w. eine Rk. nicht mehr auslöst. Sind hierbei durch die anderen Blutarten sämtliche Serumanteile entfernt, welche der ursprünglichen Blutart nicht entsprechen, so ruft das erhaltene Serum (*Präcipitinserum*) nur noch in der Blutart A. eine Rk. hervor.

Kl. 50 b. Nr. 147341 vom 26/2. 1902. [9/1. 1904].

Alfred Konstanti, Barten, *Verfahren zur Gewinnung eines möglichst nährstoffreichen Getreidemehles von hoher Backfähigkeit.* Das Verf. bezweckt, das Mahlen des Getreides derart zu leiten, daſs der Kern des Getreidekorns von der ihn umgebenden Schale nahezu vollständig losgelöst wird, so daſs die wertvollen Bestandteile, die bekanntlich ganz besonders unmittelbar unter der äuſseren Schale sich befinden, in das Mehl mit übergeführt werden. Erreicht wird dies dadurch, daſs man schon während des Vermahlens die Enstehung einer schädlichen Temperaturerhöhung vermeidet u. die doch nur zur Beseitigung bereits entstandener Temperaturerhöhung benutzte Aspiration mit ihren sonstigen Mängeln vermeidet, indem man die Entfernung zwischen den Walzen regelt, ferner dadurch, daſs man das von den einzelnen Schrotungen abgesichtete Gut in Dunste, Gries u. Mehle scharf sichtet, um dasselbe aufzulockern u. ohne Anwendung von Aspiration in sich abzukühlen.

Kl. 53 c. Nr. 146968 vom 1/8. 1902. [27/11. 1903].

Rudolf Emmerich, München, *Verfahren zur Haltbarmachung von Fleisch in rohem Zustande.* Da bei der Fleischfäulnis die Infektion im wesentlichen von den gröſseren Blutgefäſsen aus erfolgt, so daſs einige Zeit nach dem Schlachten und Ausweiden in den gröſseren Adern bereits Fäulniskeime in Menge angetroffen werden, während in den kleineren Blutgefäſsen sich noch keine oder nur wenige Spaltpilze vorfinden, so wird nun eine Fäulnis des Fleisches frisch geschlachteter Tiere dadurch verhindert, daſs die Anfangsteile der gröſseren Gefäſse (Saug- und Schlagadern) der Schlachttiere vor ihrer Zerteilung mit einer entwicklungshemmenden Fl. (Essigsäure oder dergl.) ausgespült werden.

Kl. 53e Nr. 147653 vom 19/2. 1902. [10/12. 1903].

J. Herzfeld, Fürth i. B., *Verfahren zur Konservierung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels Kohlensäure unter Druck.* Um eine dauernde Konservierung von Nahrungsmitteln unter Anwendung von Kohlensäure unter Druck zu erzielen, werden die Poren der zu konservierenden Nahrungsmittel durch Anwendung von der Beschaffenheit derselben entsprechender Wärme zunächst geöffnet, worauf aus den Zellen die Luft durch Einwirkenlassen vorgewärmter Kohlensäure in Verb. mit der abwechselnden Anw. höheren oder niederen Druckes verdrängt wird.

Kl. 53e. Nr. 145270 vom 9/3. 902. [8/12. 1903].

Wilhelm Thiessen, Offendorff bei Waldhusen b. Lübeck, *Verfahren zur Herstellung keimfreier Butter.* Butter, welche aus durch Erhitzen auf 100° keimfrei gemachter *Milch* hergestellt wird u. naturgemäfs leidlich keimfrei ist, besitzt den unangenehmen *Kochgeschmack* sterilisierter Milch. Dies wird nun dadurch vermieden, dafs die zu sterilisierende Milch in einem kontinuierlichen Strom durch den Sterilisator geführt u. in diesem eine Bewegungsgeschwindigkeit erhält, welche in einem bestimmten Verhältnis zu der Höhe des Siedepunktes steht, unter dem die Milch behandelt wird. Es wurde nämlich gefunden, dafs Milch, ohne einen Kochgeschmack anzunehmen, auf jeden beliebigen Grad erhitzt werden kann, wenn man ihr während des Kochprozesses eine von der jeweiligen Siedetemperatur abhängige, genügend schnelle Eigenbewegung mitteilt, die durchaus unabhängig von der beim Kochen auftretenden Wallung ist.

Kl. 53e. Nr. 148096 vom 22/11. 1901. [8/1. 1904].

Ludwig Bernegau, Hannover, *Verfahren zur Herstellung halt- und kochbarer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb.* Magermilch ist wegen ihres Gehaltes an Eiweifs, phosphorsauren Salzen und Milchzucker ein gesunderes Nahrungsmittel. Zur Haltbarmachung mufs dieselbe pasteurisiert bezw. sterilisiert werden, wobei jedoch der Geschmack fade wird. Durch Zusatz von *Eigelb* kann dies vermieden werden, wobei aufserdem der Geschmack, der Nährwert und das Aussehen verbessert werden. Diese Eigelbmilch läfst sich aber nicht pasteurisieren bezw. sterilisieren, da sich dabei Flocken ausscheiden und die Milch dick und unansehnlich wird. Das Eigelb bleibt nun aber in der Magermilch gelöst, wenn man nur soviel Eigelb zusetzt, als die in der Magermilch vorhandenen Salze zu binden vermögen. Die auf 1 Liter Magermilch verwendbare Menge beträgt 15—30 g Eigelb.

Kl. 53i. Nr. 147050 vom 6/9. 1902. [4/12. 1903].

Jacob Willens, Halbstadt (Süd-Rufsl.), *Verfahren zur Gewinnung von Kleber in unveränderter Form.* Kleber in unveränderter Form, welcher namentlich seine beim Verbacken sich äufsernde Triebkraft nicht verloren hat, wird nun dadurch erhalten, dafs Getreidemehl unter Vermeidung der Teigbildung mit W. zu einem dünnen Schlamm verarbeitet wird, welcher durch ein Rührwerk, am besten zuerst bei langsamem Gang, sodann mit beschleunigtem Gang mechanisch verarbeitet wird, so dafs der Kleber direkt aus dem Mehlschlamm ohne vorheriges Lagern in Teigform, wie sonst üblich, wobei er gerinnt und seine Triebkraft verliert, durch blofse mechanische Behandlung unl. in Form von Ballen oder Klumpen ausgeschieden wird, während die Stärke als Schlamm zurückbleibt.

Kl. 53i. Nr. 147184 vom 29/10. 1901. [27/11. 1903].

E. Laves, Hannover, *Herstellung eines Eiweifspräparates aus Vogeleiern.* Um aus den als Rückstand der Albumingewinnung aus *Eiern* (meist alten) sich ergebenden *Eidottern* ein haltbares, wohlschmeckendes Nahrungsmittel zu gewinnen,

müssen W., Fett, freies *Lecithin* u. die übelschmeckenden Zersetzungsprodd. entfernt werden, ohne daſs die anderen Bestandteile verändert werden. Von letzteren sind besonders wichtig das *Lecithalbumin*, eine Verb. von Eiweiſs mit Lecithin und *Hämatogen*, ein *eisenhaltiges Nukleoalbumin*. Die Aufbereitung geschieht nun in der Weise, daſs das *Eigelb* (Eidotter) mit *Aceton* in der Kälte geschüttelt und die tiefgelbe Lsg. von dem Nd. getrennt wird. Der feste Rückstand wird erforderlichenfalls mehrfach mit Aceton ausgezogen. Das erste Mal nimmt das Aceton den gröſsten Teil des W., der Salze, der Zersetzungsprodd. u. des Farbstoffes auf; durch die folgenden Ausschüttelungen werden die genannten Bestandteile, sowie *Cholesterin*, reichlich Fett u. wenig Lecithin entfernt. Die vom Aceton nicht gel. Substanz ist nach dem Trocknen ein gelbliches, krümeliges Pulver, bestehend aus *Eiweiſs*, leicht resorbierbarem und haltbarem *Lecithineiweiſs* und *Eiseneiweiſs* (Hämatogen), *Fett* und freiem Lecithin.

Kl. 57 b. Nr. 147876 vom 21/2. 1901. [21/12. 1903].

Elektro- und Photochemische Industrie, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlicher Halogensilbergelatine.* Empfindliche, Schleier nicht bildende, trockne *Bromsilbergelatine* wird erhalten, wenn man den üblichen Emulsionsansatz mit soviel eines die Gelatine fällenden Mittels, wie *Alkohol*, *Holzgeist* oder dergl. versetzt, daſs die Mischung in der Wärme in Lsg. bleibt, worauf man die Emulsion reifen läſst und sie alsdann unter Kühlung lebhaft rührt, wobei sich die *Halogensilbergelatine* usw. von der klaren, die l. Salze enthaltenden Fl. als feines, sandiges Pulver abscheidet. Dieselbe kann durch Dekantieren oder Filtrieren u. Nachwaschen völlig gereinigt, mit entsprechenden Zusätzen verschmolzen und zum Guſs verwendet werden.

Kl. 85 a. Nr. 146997 vom 26/6. 1902. [7/1. 1904].

Hermann Koschmieder, Charlottenburg, *Verfahren zum Reinigen und Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft.* Um W. der gleichzeitigen Einw. des elektrischen Stromes und der Luft auszusetzen, wird es durch einen Behälter geleitet, dessen Querschnitt von horizontal gelagerten gelochten Elektroden erfüllt ist u. in welchen gleichzeitig am Boden Luft eingeblasen wird. Um die Einw. des elektrischen Stromes auf das lufthaltige W. in den Durchströmungsöffnungen der Elektroden erfolgen zu lassen und dadurch zu steigern, sind die mit den Durchströmungsöffnungen versehenen (gelochten) Elektroden auf einer oder auf beiden Aufsenseiten mit die Elektrizität nicht leitendem Material belegt.

Kl. 85 b. Nr. 147500 vom 24/3. 1901. [4/12. 1903].

Henriette Breyer, Kogel (Niederösterr.) u. **Alfred Jurnitschek von Wehrstedt**, Schloſs Puchberg b. Wels (Oberösterr.), *Verfahren zur Reinigung von Rohwasser durch Zusatz eines pulverförmigen Materials.* Die Reinigung des Rohwassers geschieht durch Zusatz eines pulverförmigen Materials (*Ziegel*, *Bimsstein*, *Schlacke* oder dergl.), sowie von *Soda* und *Kalk* bis zur schwach alkal. Rk. und Ausfällen des Kalküberschusses in der üblichen Weise. Dabei wird das vor Zusatz der Soda und des Kalkes in das Rohwasser einzutragende und in diesem aufzuwirbelnde pulverförmige Material vorgenannter Art durch vorhergehendes Mischen mit Kalkmilch, bezw. mit gebranntem Kalk und W. und Verdampfen der Mischung bis zur Trockne mit einem aus einer feinen Kalkschicht bestehenden Überzuge versehen, wodurch es die Fähigkeit erlangt, eine rasche Abscheidung der Härte bildenden Bestandteile des Rohwassers in leicht filtrierbarer Form zu bewirken.

Kl. 85 c. Nr. 148019 vom 24/10. 1902. [23/12. 1903].

Alexander Bayer, Brünn (Mähren), *Verfahren zur Reinigung von mit Metall,*

vorzugsweise Zinkstaub, in alkalischer Lösung vorbehandelten, städtischen und gewerblichen Abwässern und anderen eiweifshaltigen Flüssigkeiten. Um die in *Abwässern* durch Behandlung mit Zinkstaub u. Kalk veränderten Eiweifsstoffe niederzuschlagen, werden die so behandelten Abwässer mit *Tonerdesulfat, Eisenoxydsulfat* oder *Phosphatlösung* versetzt. Die entstehenden Ndd. von *Tonerdehydrat, Eisenoxydhydrat* oder basisch *phosphorsaurem Kalk* binden dann die durch die Einw. des Zinkstaubes veränderten Eiweifssubstanzen oder deren Spaltungsprodd. Der getrocknete Nd. kann der trockenen Dest. unterworfen und der Rückstand wieder mit Kalk und Zinkstaub vermischt zur Vorreinigung von Abwässern benutzt werden.

Kl. 89b. Nr. 148175 vom 12/11. 1902. [8/1. 1904].

Otto Gotsche, Schöningen, *Verfahren zum Abpressen von Rübenschnitzeln.* Um beim Pressen von Rübenschnitzeln die bereits übliche, durch Heizen der Presse selbst bewirkte Erwärmung durch die ganze M. der Schnitzel hindurch zu bewirken, wird nach erfolgter Vorpressung der Schnitzel unmittelbar in die Schnitzelmasse selbst ein Heizmittel (Dampf, Gase, erhitztes W.) unter solchem Überdruck eingeführt, dafs eine gleichmäfsige Erwärmung der unter Prefsdruck stehenden Schnitzel durch die ganze Masse hindurch eintritt, worauf die Schnitzel in bekannter Weise fertig gepreßt werden.

Kl. 89d. Nr. 147627 vom 28/2. 1902. [17/12. 1903].

H. Winter, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker.* Um dem *Rübenzucker* den dem *Kolonialzucker* eigenen Wohlgeschmack zu verleihen, werden die Zuckerkristalle mit einer dünnen Sirupschicht bedeckt, welche u. a. *Invertzucker* oder andere *Hexosen* allein oder zugleich die in bekannter Weise durch Zersetzen einer Lsg. von Invertzucker oder Hexosen durch einmaliges oder mehrmaliges Kochen mit *Kali-* oder *Natronlauge* oder *Kalk* bis zur schwach alkal., bezw. sauren Rk. erhaltenen Umsetzungsprodd. enthält. Auch können die genannten Zuckerarten allein oder zugleich mit den genannten Umsetzungsprodd. während der Verarbeitung von Rübenzuckerlsgg. diesen zugesetzt werden; oder beide Arten von Stoffen können in den Rübenzuckerlsgg. selbst durch teilweise Invertierung oder Behandlung mit Kali- oder Natronlauge oder Kalk erzeugt werden.

Bibliographie.

Dépierre, J., Traité de la Teinture et de l'Impression des Matières colorantes artificielles. Partie V: Nouvelles matières colorantes artificielles. Paris 1903. 8. av. 400 échantillons, tableaux et figures. cart. Mark 33.

Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. Teil III: Die Photographie mit Bromsilber und Chlorsilbergelatine. 6., vermehrte u. verbesserte Auflage. Halle 1903. gr. 8. XXIII und 856 SS. mit 256 Abbildungen. Mark 20.

Engelhardt, V., Hypochlorite und elektrische Bleiche. Technisch-konstruktiver Teil. Halle 1903. gr. 8. XIV und 275 SS. mit 266 Figuren. Mark 8.

Fischer, F., Taschenbuch für Feuerungstechniker. Anleitung zur Untersuchung u. Beurteilung von Brennstoffen u. Feuerungsanlagen. 5., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1903. 8. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Schlufs der Redaktion: den 11. Januar 1904.

Klasse:

trischem Wege, Becker & Co. m. b. H., Charlottenburg 26/8. 1901.

39b. L. 17838. Hornartige Produkte, Verfahren zur Herstellung —. Dr. L. Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. 27/3. 1902.

40a. S. 17048. Oxydische Zinkerze, Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von — und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 18/10. 1902.

80b. G. 17730. Zement, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 140989. Eduard Gogler, Podgórze b. Krakau und Dr. Herman Seinfeld, Krakau. 18/12. 1902.

80b. H. 28354. Portlandzement, Verfahren zur Herstellung von — durch Schmelzen der Rohstoffe in reduzierender Atmosphäre. Edward Henry Hurry, Bethlehem, Penns. und Harry John Seaman, Catasauqua, Penns. 19/6. 1902.

85a. M. 28372. Wasserreinigung auf elektrischem Wege, Vorrichtung zur —. Oscar Mathias Rönne Möller, Kopenhagen. 28/4. 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.
77 Seiten. gr. 8. 1896.
Preis 2 Mark.

J. Plateau,

Statique expérimentale et théorique des Liquides

soumis aux seules forces moléculaires.
2 volumes.
(450 et 494 pgs.), gr. in -8, avec figures. 1873.
Ermässigter Preis 8 M. (statt 15 frcs.).

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 80.—
— Illustr. Lexikon d. Verfälschungen. 2 Bde. Hfz. (35 ℳ.) ℳ 25.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständig. Expl. Selten. ℳ 110.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 115.—
— dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 128.—
Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 50.—
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—7. 1887—1901. Hfzbde. (298 ℳ.) ℳ 210.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige
richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Lager-Kataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Kataloge gratis und franko gesandt.

Für chemische Fabriken.

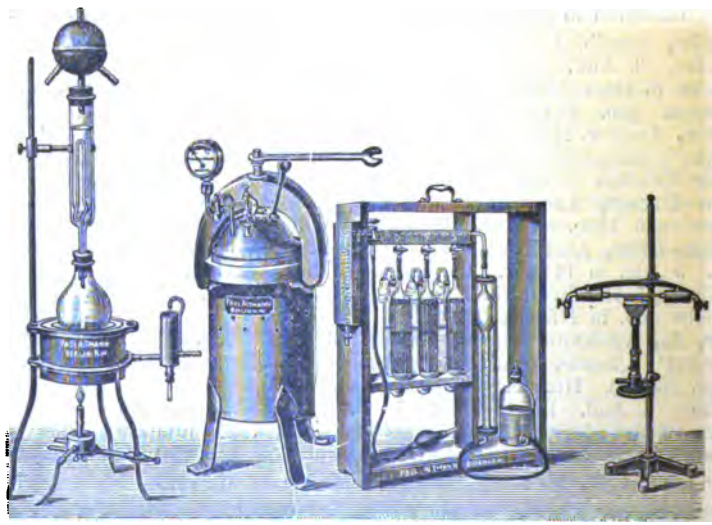
Für einen neuen Artikel von grosser **Bedeutung** soll die **Fabrikation** vergeben werden. Offerten unter **F. A. J. 425** an **Rudolf Mosse, Frankfurt a. M.**

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 5. 1904. Bd. I.
S. 337—416.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Clarke (F. W.), Moissan (H.), Seubert (K.) und Thorpe (T. E.), Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses 337.

Kaufler (F.), Verschiebung des osmotischen Gleichgewichts durch Oberflächenkräfte 337.

Walker (J.), Aciditätsbest. nach der polarimetrischen Methode 337.

v. Zawidzki (J.), Das „Regnaultsche Gesetz" von Duhem 338.

Bancroft (W. D.), Kristallisation in binären Systemen 338.

Pfund (A. H.), Selenzelle 338.

Wilderman (M.), Einfluß von Nichtelektrolyten und Elektrolyten auf den Dissociationsgrad 339.

Richardson (W.), Einem Vakuum durch erhitzte Leiter erteilte Leitfähigkeit 340.

Boudouard (O.), Best. der kritischen Punkte von Eisen und Stahl 340.

Ascoli (M.), Elektrische Osmose in flüssigem Ammoniak 340.

de Hemptinne (A.), Einfluß der elektrischen Spitzenentladung auf die Verbb. und Zers. von Gasen 341.

Charpentier (A.), n-Strahlen physiologischen Ursprungs 341.

Elster (J.) und Geitel (H.), Radioaktive Substanz, deren Emanation in der Bodenluft und der Atmosphäre enthalten ist 341.

Richarz (F.) und Schenck (R.), Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons 342.

Perot (A.) und Fabry (Ch.), Wellenlängen der Strahlen des Sonnenspektrums und Korrektionen der Rowlandschen Tabellen 342.

Haber (F.) und Richardt (F.), Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Best. von Flammentemperaturen 342.

Richardt (F.), Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht 344.

Habermann (J.), Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff 344.

Anorganische Chemie.

Müller (E.), Elektrolytische Darst. der selensauren Alkalien 345.

Moissan (H.) und Binet du Jassoneix, Dichte des Chlors 345.
Haga (T.), Peroxylaminsulfonate und Hydroxylamintrisulfonate (Sulfazilate und Metasulfazilate) 346.
Divers (E.), Peroxylaminsulfosäure 347. — Konstitution des Stickstoffperoxyds 347.
Herschkowitsch (M.), Umwandlung des Bergkristalls in den amorphen Zustand 347.
Baur (E.), Dest. der Kieselfluſssäure 348.
Baur (E.) u. Glaessner (A.), DD. der Kieselfluſssäure 348.
Bodländer (G.), Komplexe Metallverbb. 348.
Lebeau (P.), Dissociation der Alkalicarbonate 350.
Baud (E.), Verbb. von Aluminiumchlorid und -fluorid 350.
Abegg (R.) und Cox (A. J.), Löslichkeitsverhältnisse einiger swl. Silbersalze 351.
Treadwell (F. P.) und von Girsewald (C.), Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lsg. 351.
Delépine (M.), Oxydationswärme des Molybdäns 352.

Organische Chemie.

Bodländer (G.) und Eberlein (W.), Zus. der in Lsg. existierenden Silberverbb. des Methyl- und Äthylamins 352.
Delépine (M.), Basicität der α-Aminonitrile 353.
Pope (W. J.) u. Peachey (S. J.), Darst. der Tetraalkylderivv. des Stannimethans 353.
Delépine (M.), Einw. der Cyanwasserstoffsäure auf Aldehydammoniak und Äthylidenimin 353. — Einw. der Cyanwasserstoffsäure auf einige Imine 354.
Blaise (E. E.) und Guérin (G.), Undecanal 355.
Maquenne (L.), Isoglucosamin 355.
Blaise (E. E.) und Guérin (G.), Undecyläthylketon 355. — Einw. des Phosphorperchlorids auf Methylundecylketonoxim 355.
Haller (A.) und Blanc (G.), Einw. von Epichlorhydrin auf Acetylacetonnatrium 356.
Groschuff (E.), Saures Ammoniumformiat, Löslichkeit der Salze 356.
Euler (H.) und (A.), Einw. von Amylnitrit auf β-Aminocrotonsäureester 357. 358. — B. hydrierter Osotriazole 358.
Jorissen (W. P.) und Reicher (L. Th.), Beschleunigung und Verzögerung der Oxydation von Oxalsäure durch freien Sauerstoff und durch Chromsäure 359.
Wagner (J.) und Hildebrandt (F.), Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen 359.
Meyer (H.), Esterifizierungen mittels Schwefelsäure 359.
Hann (A. C. O.) u. Lapworth (A.), Kondensation von Aldehyden mit Acetessigsäurementhylester 360.
Delépine (M.), Derivv. des α-Aminopropionitrils 360.
Porcher (Ch.), Laktophenylosazon 361.
Maquenne (L.), Rückgang des Stärkekleisters 361.
Mittasch (A.), Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Nickelkohlenoxyd 361.
Müller (J. A.), Relative Beständigkeit des Carbonylferrocyankaliums gegenüber den Oxydationsmitteln 362. — Carbonylferricyanide 362.
Kahlenberg (L.), Elektrisches Leitvermögen von Lsgg. in Sulfocyanaten und Senfölen 362.
Nietzki (R.) und Zänker (W.), Neues Trinitrochlorbzl. 363.
Doht (R.) u. Haager (J.), Einw. von salpetriger S. auf Monophenylharnstoff 364.
Morgan (G. Th.), Gegenwärtige Kenntnis der aromatischen Diazoverbb. 364.
Lumière (A. L.) und Perrin (F.), Einw. der Chlorsulfosäure auf Guajakol 365.
Jackson (C. L.) u. Porter (H. C.), Einw. von Anilin auf Tetrabrom-o-benzochinon 365.
Meyer (H.), Acidimetrie der Oxyaldehyde 366.
Herzig (J.), Wenzel (F.) u. Kerényi (E.), Äther und Homologen des Phloroglucinaldehyds 367.
Herzig (J.), Wenzel (F.) und Gehringer (H.), Phloroglucintrimethylätheraldehyd (2, 4, 6-Trimethylphlorotriol-5-al) und einige Derivv. desselben 368.
Herzig (J.), Werner (F.) u. Kerényi (E.), Homologen des Phloroglucinaldehyds 368.
Sudborough (J. J.) u. Roberts (W.), B. von Salzen aus diorthosubstituierten Benzoesäuren und organischen Basen 369.
Blanchard (W. M.), Chloride der p-Brom-o-sulfobenzoesäure und einige Derivv. derselben 369.
Wegscheider (R.) und Kuśy v. Dúbrav (L. Ritter), Nitrophtalaldehydsäuren 372.
Rogow (M.), Dialdehyde, welche durch Einw. von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen 373.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Chemische Lichtwirkungen 373.
Tutin (F.) und Kipping (F. S.), Die vier optisch isomeren l-Menthylamine und ihre Salze 374.
Weber (C. O.), Verhalten des Kautschuks gegen Metalle 375.
Cain (J. C.), Halogenderivv. des Diphenyls und Dioxydiphenyls 376.
Meunier (L.), Verwendung von Magnesiumamalgam in der organischen Chemie 376.
Goldthwaite (N. E.), Substituierte Benzhydrolderivv. und Bromcyanessigester 376.
Ehrlich (P.) u. Sachs (F.), Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen aus Brommagnesiumdimethylanilin als Vorlesungsvers. 378.

Kipping (F. S.), cis-π-Kampfanate des d- und l-Hydrindamins 379.
Tattersall (G.), Spaltung des d-l-Methylhydrindamins 379. — Isomere Salze des d- und l-Methylhydrindamins mit d-Chlorkampfersulfosäure 380.
Perkin (A. G.) und Phipps (E.), Natürliche Farbstoffe 380.
Woker (G.), v. Kostanecki (St.) u. Tambor (J.), Synthesen des 3,4-Dioxyflavons 381.
Freund (M.), Cotarnin. Anwendung der Grignardschen Rk. auf dasselbe 382.
Dobbie (J. J.), Lauder (A.) und Tinkler (C. K.), Relative Stärke der Alkalihydroxyde und des Ammoniaks, wie sie in deren Einw. auf Cotarnin zum Ausdruck kommt 382.
Cole (S. W.), Farbenrkk. der Proteïde, welche auf Tryptophan zurückzuführen sind 383.

Physiologische Chemie.

Lindet (L.), Kohlehydrate der Gerste und deren Umwandlung während des Keimens in der Praxis 383.
Harmsen (E.), Toxikologie des Fliegenschwammes 384.
Weis (F.), Proteolytische Enzyme in keimender Gerste (Malz) 385.
Cole (S. W.), Einfluſs der Elektrolyte auf die Wirkung des Invertins 386.
Pozzi-Escot (E.), Philothion und die B. von Schwefelwasserstoff durch die Organextrakte und die albuminoiden Substanzen im allgemeinen 387.
Hébert (A.) und Truffaut (G.), Einfluſs der Natur der äuſseren Umgebung auf die mineralische Zus. der Pflanze 387.
Hébert (A.) u. Charabot (E.), Einfluſs der Natur der äuſseren Umgebung auf die organische Zus. der Pflanze 388.
Schloesing jr. (Th.), Das lösliche Kalium im Bodenw. und seine Ausnutzung durch die Pflanzen 388.
Scott-Macfie (J. W.), Einw. von Organextrakten auf das Protoplasma 388.
Harris (D. F.), Hämoglobinometrie und Hämacytometrie des Blutes vom Rochen 388.
Fehrsen (A. O. M.), Hämoglobin- und Körperchengehalt des Blutes von Neugeborenen 389.
Sachs (H.), Differenzen der Blutbeschaffenheit in verschiedenen Lebensaltern 389.
Vernon (H. M.), Peptonspaltende Fermente des Pankreas und Darmes 390.
Durig (A.), Aufnahme und Verbrauch von Sauerstoff bei Änderung seines Partialdruckes in der Alveolarluft 390.
Knapp (Th.) und Suter (F.), Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse einiger Guajakolderivv. (Guajakolcarbonat, Guajakolzimtsäureäther, Guajakolsulfosäure, Guajakolglycerinäther) 391.
Malcolm (J.), Einw. der Schleimdrüsen auf den Stoffwechsel 392.
Exner (A.), Die durch intraperitoneale Adrenalininjektion verursachte Verzögerung der Resorption von in den Magen eingeführten Giften 393.
Bouma (J.), Gewöhnungsverss. mit Codeïn 393.
Cloetta (M.), Verhalten des Morphins im Organismus und die Ursachen der Angewöhnung an dasselbe 393.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Van Hest (J. J.), Hefe 394. — Behandlung obergäriger Deckenhefen 395. — Wilde Hefen 395.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hart (E. B.) u. Andrews (W. H.), Zustand des Phosphors in gewissen Nahrungsmitteln und tierischen Nebenprodd. mit besonderer Berücksichtigung der Ggw. in anorganischer Form 395.
Renard (A.), Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd 396.
Zoffmann (A.), Pilze in der Margarine 397.

Medizinische Chemie.

Milner (R.), Pigmentb. und Organisation, speziell in einem extraduralen Hämatom 397.
Coriat (L. H.), Cerebrospinalflüssigkeit bei Kopfwassersucht 398.
Biberfeld, Einfluſs des Tannins und des Morphins auf die Resorption physiologischer Kochsalzlsg. im Dünndarm 398.
v. Jaksch (R.), Verteilung des Stickstoffs im Harne bei einem Falle von Phosphorvergiftung nebst vergleichenden Beobachtungen über einige neuere Methoden der Harnstoffbest. 398.
Loewi (O.), Wesen der Phlorhidzindiurese 399.

Mineralogische und geologische Chemie.

Kunz (G. F.) u. Baskerville (Ch.), Einw. von Radium, Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht auf Mineralien 399.
Gorgeu (A.), Künstliche quadratische Spinellen des Hausmannittypus 399.
Osmond (F.) u. Cartaud (G.), Meteoreisen 400.

Analytische Chemie.

Andrlík (K.) u. Staněk (V.), Methode von Kovář zur Best. der scheinbaren Trockensubstanz 400.
Ruppin (E.), Best. der im Meerw. gelösten Gase 400.
Causse (H.), Trennung und Best. des Eisens und der Phosphorsäure im W. 401.
Silberberger (R.), Best. des Schwefels in Pyriten 401.
Pringsheim (H. H.), Schnellverf. zur quantitativen Best. von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbb. mit Natriumsuperoxyd 401.
Krüger (M.), Ammoniakbest. 402.
Hibbert (H.) und Sudborough (J. J.), Best. von Hydroxylradikalen 402.

Plimmer (R. H. A.), Abscheidung und Best. des Silbercyanids und Silberchlorids 402.
Glasmann (B.), Best. des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an p-Nitrotoluol 402.
Van Itallie (E. I.), Gekochte oder ungekochte Milch 403.
Lintner, Bewertung der Braugerste nach der Analyse 403.
Pool (J. F. A.), Phenolrk. von Jacquemin und ihre Anwendung zum Nachw. von Nelkenöl im Zimtöl 404.
Bamber (M. K.), Best. von Verfälschungen im Citronellöl 404.

Technische Chemie.

Abraham (K.), Prinzip der Schraubenwirbelströmung in Anwendung auf ununterbrochene chemisch-technische Vorgänge 404.
Wittmann (F.), Zus. der Schlacken bei der Ferromanganerzeugung 404.
Guillet (L.), Konstitution und Eigenschaft des Siliciumstahls 405.
Lichowitzer (G. S.), Bewertung und Einteilung der Abwässer der Rübenzuckerfabriken nach ihrer chemischen Zus. 405.
Weyr (F.), Verarbeitung von Sirupen in der vergangenen Kampagne 405.
Herzfeld (A.), Bericht, betreffend Lagerungsverss. mit Rohzucker 406.
Lambert (M.), Schnelle Kristallisation ohne Bewegung 406.
Milliau (E.), Tunesische Olivenöle 406.
Pastrovich (P.), Herst. von Stearin aus Fettsäuren mit Hilfe von A. 407.
Wengraf (P.), Anreicherung von unverseifbarem Fett im Extraktöl 407.
Prud'homme (M.), Ätzen von Indigo mit Ferricyankalium und Ätznatron 408.
Reverdin (F.), Neue Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei 409.
Charitschkoff (K. W.), Fraktionierte Trennung der Petroleum-KW-stoffe in der Kälte. Trennung der verschiedenen KW-stoffe durch A. 409.
Singer (L.), Verss., die Crakdest. betreffend 409.
Croissant, Verss. mit Zusatz von Wassergas in den gasenden Kohlengasretorten 409.

Patente.

Gentzen (W. R.) u. Roth (L.), Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendbaren Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen 410*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverf. 410*.
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Darst. von Alkalicyanamid 411*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. stickstoffhaltiger Anthrachinonderivv. 411*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. von Methylenhippursäure 411*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Diphenylamindicarbonsäuren 412*.
Vasseur (E.), Gewinnung von stickstoffhaltigem Dünger aus Melasseschlempe 412*.
Leinberger (J.), Ofen zur direkten Erzeugung von schmiedbarem Eisen und Stahl 412*.
Massenez (O.), Darst. von chromarmem Flußeisen und Flußstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen 413*.
Sander (E.), Darst. eines metallisch leitenden Überzuges auf schlechten Leitern oder auf Leitern zweiter Klasse 413*.
Kalle & Co., Darst. von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten 413*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben 413*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. eines Disazofarbstoffs für Wolle 414*.
Kalle & Co., Darst. von Azinderivv. 414*.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. eines schwarzen Schwefelfarbstoffs 415*.
Kalle & Co., Darst. eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffes 415*. — Darst. eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes 415*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo 415*.
Eichelbaum (G.), Darst. eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genußmittels aus Milch 416*.
Zink (J.), Gewinnung von Eiweiß aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie, insbesondere aus Baumwollsamen 416*.
Mack (L.), Darst. einer Mischung von gebranntem Gips mit fein verteiltem Harz, Schwefel oder dergl. leicht schmelzbaren Stoffen 416.
Bruhns (G.), Erleichterung der Enteisenung von Rohw. 416*.

Namenregister.

Abegg, R. 351.
Abraham, K. 404.
Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation 413.
Andrews, W. H. 395.
Andrlik, K. 400.
Ascoli, M. 340.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 410. 415.
Bamber, M. K. 404.
Bancroft, W. D. 338.
Baskerville, Ch. 399.
Baud, E. 350.
Baur, E. 348.
Biberfeld 398.
Binet du Jassoneix 345.
Blaise, E. E. 355.
Blanc, G. 356.
Blanchard, W. M. 369.
Bodländer, G. 348. 352.
Boudouard, O. 340.
Bouma, J. 393.
Bruhns, G. 416.
Cain, J. C. 376.
Cartaud, G. 400.
Causse, H. 401.
Charabot, E. 388.
Charitschkoff, K. W. 409.
Charpentier, A. 341.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 411.
Clamician, G. 373.
Clarke, F. W. 337.
Cloetta, M. 393.
Cole, S. W. 383. 386.
Coriat, I. H. 398.
Cox, A. J. 351.
Croissant 409.
Delépine, M. 352. 353. 354. 360.
Deutsche Gold- und Silb.-Scheideanstalt vorm. Roessler 411.
Divers, E. 347.
Dobbie, J. J. 382.
Doht, R. 364.
Durig, A. 390.
Eberlein, W. 352.
Ehrlich, P. 378.
Eichelbaum, G. 416.
Elster, J. 341.
Euler, A. 357. 358.
Euler, H. 357. 358.
Exner, A. 393.
Fabry, Ch. 342.
Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. 411.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 412. 414.
Fehrsen, A. O. M. 389.
Freund, M. 382.
Gehringer, H. 368.
Geitel, H. 341.
Gentzen, W. R. 410.
Girsewald, C. v. 351.
Glaessner, A. 348.
Glasmann, B. 402.
Goldthwaite, E. 376.
Gorgeu, A. 399.
Groschuff, E. 356.
Guérin, G. 355.
Guillet, L. 405.
Haager, J. 364.
Haber, F. 342.
Habermann, Z. 344.
Haga, T. 346.
Haller, A. 356.
Hann, A. C. O. 360.
Harmsen, E. 384.
Harris, D. F. 388.
Hart, E. B. 395.
Hébert, A. 387. 388.
Hemptinne, A. de 341.
Herschkowitsch, M. 347.
Herzfeld, A. 406.
Herzig, J. 367. 368.
Hibbert, H. 402.
Hildebrandt, F. 359.
Jackson, C. L. 365.
Jaksch, R. v. 398.
Jorissen, W. P. 359.
Kahlenberg, L. 362.
Kalle & Co. 413. 414. 415.
Kaufler, F. 337.
Kerényi, E. 367. 368.
Kipping, F. S. 374. 379.
Knapp, Th. 391.
Kostanecki, St. v. 381.
Krüger, M. 402.
Kunz, G. F. 399.
Kušy v. Dúbrav, L. Ritter 372.
Lambert, M. 406.
Lapworth, A. 360.
Lauder, A. 382.
Lebeau, P. 350.
Leinberger, J. 412.
Lichowitzer, G. S. 405.
Lindet, L. 383.
Lintner 403.
Loewi, O. 398.
Lumière, A. L. 365.
Mack, L. 416.
Malcolm, J. 392.
Maquenne, L. 355. 361.
Massenez, O. 413.
Meunier, L. 376.
Meyer, H. 359. 366.
Milliau, E. 406.
Milner, R. 397.
Mittasch, A. 361.
Moissan, H. 337. 345.
Morgan, G. Th. 364.
Müller, E. 345.
Müller, J. A. 362.
Nef, J. U. 376.
Nietaki, R. 363.
Osmond, F. 400.
Pastrovich, P. 407.
Peachey, S. J. 353.
Perkin, A. G. 380.
Perot, A. 342.
Perrin, F. 365.
Pfund, A. H. 338.
Phipps, E. 380.
Plimmer, R. H. A. 402.
Pool, J. F. A. 404.
Pope, W. J. 353.
Porcher, Ch. 361.
Porter, H. C. 365.
Pozzi-Escot, E. 387.
Pringsheim, H. H. 401.
Prud'homme, M. 408.
Reicher, L. Th. 359.
Renard, A. 396.
Reverdin, F. 409.
Richardson, W. 340.
Richardt, F. 342. 344.
Richarz, F. 342.
Roberts, W. 369.
Rogow, M. 378.
Roth, L. 410.
Ruppin, E. 400.
Sachs, F. 378.
Sachs, H. 389.
Sander, E. 413.
Schenck, R. 342.
Schloesing jr., Th. 388.
Scott-Macfie, J. W. 388.
Seubert, K. 337.
Silber, P. 373.
Silberberger, R. 401.
Singer, L. 409.
Staněk, V. 400.
Sudborough, J. J. 369. 402.
Suter, F. 391.
Tambor, J. 381.
Tattersall, G. 379. 380.
Thorpe, T. E. 337.
Tinkler, C. K. 382.
Treadwell, F. P. 351.
Truffaut, G. 387.
Tutin, F. 374.
Van Hest, J. J. 394. 395.
Van Itallie, E. I. 403.
Vasseur, E. 412.
Vernon, H. M. 390.
Wagner, J. 359.
Walker, J. 337.
Weber, C. O. 375.
Wegscheider, R. 372.
Weis, F. 385.
Wengraf, P. 407.
Wenzel, F. 367. 368.
Werner, F. 368.
Weyr, F. 405.
Wilderman, M. 339.
Wittmann, F. 404.
Woker, G. 381.
Zänker, W. 363.
Zawidski, J. v. 338.
Zink, J. 416.
Zoffmann, A. 397.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 26. Januar 1904.

8n. F. 17340. **Färberei**, Verfahren der Anwendung haltbarer Hydrosulfitverbindungen in der — und Zeugdruckerei. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/2. 1903.

12i. P. 13458. **Schwefelsäureanhydrid**, Verfahren zur Darstellung von — unter Verwendung von Eisenoxyd oder Kiesabbrand als Kontaktsubstanz. Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim. 13/8. 1902.

12n. F. 15441. **Nickel**, Verfahren zur Trennung des — und Kobalts voneinander und von anderen Metallen. Hans Albert Frasch, Hamilton, Canada. 28/9. 1901.

12o. G. 16997. **Amidoarylacidylamidenaphtolsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Ges. für chemische Industrie in Basel, Basel. 31/5. 1902.

12o. Z. 3756. **Fettsäuren**, Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere —, aus Rohnaphta bzw. deren Fraktionen. Dr. Nicolaus Zelinsky, Moskau. 20/11. 1902.

12q. K. 25278. **Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Herstellung von o-Dioxyverbindungen mehrkerniger — aus den entsprechenden o-Chinonen. Franz Knoech, Berlin. 14/5. 1903.

80b. E. 9041. **Kalk**, Verfahren zur Herstellung von trockenem gelöschtem —. Byron Eldred, Boston, V. St. A. 2/3. 1903.

80b. H. 30543. **Kunststeine**, Verfahren zur Herstellung von — aus Kalkkarbonat und Kalkhydrat. Friedrich Heuber, Charlottenburg. 13/5. 1903.

80b. H. 30661. **Kalk**. Verfahren zum Löschen von — mit Dampf durch Fallenlassen in einem Turme. The Hydraulic Brick and Stone Company, Ltd., Liverpool. 6/1. 1903.

Klasse: **28. Januar 1904.**

12o. K. 28750. **Riechstoff**, Verfahren zur Gewinnung eines — aus Citrylidenacetessigester. Dr. E. Knoevenagel, Heidelberg. 23/8. 1902.

22d. F. 17572. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines orangegelben —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/5. 1903

22g. B. 34823. **Emulsion**, Verfahren zur Herstellung einer längere Zeit haltbaren — aus Teeröl und wässeriger Chlorzinklösung; Zus. z. Pat. 139441. Berliner Holz-Comptoir, Charlottenburg. 13/7. 1903.

26a. C. 11306. **Wassergas**, Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von —; Zus. z. Patent 103454. Dr. Felix Clauss, Meerane i. S. 6/12. 1902.

Klasse:

26a. C. 12105. **Wassergas**, Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von —; Zus. z. Patent 103454. Dr. Felix Clauss, Meerane i. S. 6/12. 1902.

40a. K. 25341. **Zinklauge**, Verfahren zur Herstellung einer — aus Zinkerzen; Zus. z. Anm. K. 25011. Dr. Karl Kaiser, Berlin. 28/5. 1903.

40a. S. 17196. **Nickeloxydul**, Verfahren zur Herstellung eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten — sowie zur Reinigung von andern Metalloxydhydraten. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 17/6. 1902.

80b. A. 9868. **Sorelzement**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Jakob Abel, Friedrich Janson und Emil Rocke, Mannheim. 8/10. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 8 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_pH_qO_r$

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. **Nr. 5.** **3. Februar.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, H. Moissan, K. Seubert u. T. E. Thorpe, *Bericht des internationalen Atomgewichtsausschusses.* Auf Grund der Bestst. von RICHARDS und ARCHIBALD ist das Atomgewicht des *Cäsiums* 132,9 (O = 16) und 131,9 (H = 1), das des *Ceriums* nach BRAUNER 140,25, resp. 139,2. Neuer Unterss. bedürfen *Gallium, Indium, Niobium, Tantal, Quecksilber, Zinn, Wismut, Antimon, Palladium, Vanadin, Jod, Phosphor, Silicium.* Wegen der Löslichkeit des Glases wird die Anwendung von Quarzgefäfsen empfohlen. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 1—2. 2/1. 1904. [10/12. 1903.].) MEUSSER.

Felix Kaufler, *Verschiebung des osmotischen Gleichgewichts durch Oberflächenkräfte.* Da die Dampfspannung von der Form abhängt (THOMSON 1870), kann die Verschiedenheit der Spannung an konkaven u. konvexen Teilen einer starren Membran eine isothermiche Dest. verursachen, die bei Lagg. zu einem Gleichgewicht führt. Das ist z. B. bei Zellen der Fall, aus denen so lange Lösungsmittel nach aufsen tritt, bis die dadurch hervorgerufene Änderung der Konz. eine Tensionsabnahme bewirkt hat, die den Überdruck infolge der Oberflächenkrümmung gerade kompensiert. Die Abhängigkeit der Konzentrationsänderung von der Krümmung und anderen Variablen berechnet der Vf. nach zwei Methoden, die zu derselben Formel führen. Ferner wird die Verteilung eines gelösten Körpers zwischen zwei lösenden Medien mit gekrümmten Trennungsflächen berechnet und die Formel auf einen in der Praxis vorkommenden Fall angewendet: Die Verteilung eines Farbstoffes zwischen Flotte u. Baumwollfaser. Ist der Durchmesser der Zelle innen 4, aufsen 12 μ u. das Mol.-Gew. das Farbstoffes ca. 600, so enthält die Lsg. innerhalb der Zellulosemembran ca. 12 g Farbstoff im Liter mehr als aufsen, falls die Farbstofflsg. einfach in die Zelle eindringt; nimmt man eine Verteilung zwischen zwei Medien an (WITT), so läfst sich der Konz.-Unterschied nicht berechnen, er ist aber sicher vorhanden. Die Überlegungen des Vf. zeigen, warum man nie ein konstantes Verteilungsverhältnis des Farbstoffes zwischen Faser und Flotte gefunden hat. Je kleiner die Zelle ist, desto gröfser ist der Überschufs an Farbstoff, den sie — chemisch oder physikalisch — zu binden vermag, gegenüber der einfachen Theorie. — Ebenso mufs im Inneren einer lebenden Zelle eine höhere Konz. herrschen als aufsen. Vielleicht lassen sich manche Absorptionserscheinungen und die katalytischen Wirkungen mancher fein verteilten Körper durch ähnliche Überlegungen erklären. (Z. f. physik. Ch. **43**. 686—94. 22/5. [5/6.*] 1902.) W. A. ROTH-Berlin.

James Walker, *Aciditätsbestimmung nach der polarimetrischen Methode.* Konkurrieren eine inaktive und eine aktive S. um eine unzureichende Menge Base, so kann man die Verteilung der Base polarimetrisch bestimmen. Ist die S. schwach, so geht ihr Dissociationsgrad bei Ggw. von stark dissociiertem Salz fast auf Null zurück; in die Berechnung mufs also auch die optische Drehung der nicht dissociierten S. eingeführt werden, die man erhält, wenn man die S. nicht in reinem W.,

sondern in salzsaurer Lsg. untersucht. Der Vf. bestimmt die Verteilung von Na zwischen äquivalenten Mengen von l-Mandelsäure ($K = 100\ k = 0{,}042$) u. Essigsäure ($K = 0{,}0018$) u. findet 0,206 : 1, während die Theorie $\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 0{,}207 : 1$ verlangt. Bei Mandelsäure und Malonsäure ($K = 0{,}158$ für das erste H-Ion) ist die Übereinstimmung fast ebensogut. Für Weinsäure ($K = 0{,}097$ für das erste, $K = 0{,}0059$ für das zweite H-Ion) liegen die Verhältnisse komplizierter; bei Zusatz von Monochloressigsäure ($K = 0{,}155$) wird 0,87 : 1 gefunden, während sich 0,79 : 1 berechnet; bei Zusatz von Malonsäure sind die Zahlen 0,80 u. 0,78. Nach Ostwald-Smith ist K für das zweite H-Ion der Malonsäure sehr schwach (ca. 0,0001) im Gegensatz zur Weinsäure. Konkurrieren also Na-Bitartrat u. -Bimalonat um 1 Mol. NaOH, so fällt die Verteilung für die Malonsäure ungünstig aus: beobachtet 0,20 : 1, berechnet 0,13 : 1. (Z. f. physik. Ch. **46**. 30—36. [Juli 1903.] Dundee. Univ.-College.)
W. A. Roth-Berlin.

Jan v. Zawidzki, *Das „Regnaultsche Gesetz" von Duhem.* Regnault hatte gefunden, daſs der Dreiphasendruck des Systems Ä.-W. bei verschiedenen Temperaturen gleich dem des reinen Ä. ist. Daraus hatte Duhem das „Gesetz" abgeleitet, daſs obige Beziehung auch für den Zweiphasendruck gilt, falls der flüchtigere Bestandteil überwiegt. Daraus würde ein neuer, fünfter Typus für die Dampfdruckkurven binärer homogener Fl.-Gemische folgen. Die Beobachtungen Regnaults waren von neueren Forschern nicht bestätigt. Aus den Dampfdruckmessungen von Kuenen u. Robson (Z. f. physik. Ch. **28**. 352; C. **99**. I. 867) berechnet sich eine maximale Kp.-Erniedrigung des Ä. von 0,36°. Vf. findet genau diesen Wert bei Zusatz von 3—4% W. Also ist in dem System Ä.-W. der Drei- u. der Zweiphasendruck von dem des reinen Ä. im allgemeinen verschieden. In dem System Propylalkohol-Amyljodid sollte der Kp. des reinen A. durch Zusatz von 0—30% Amyljodid nicht geändert werden. (Clifford Holley, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 448; C. **1902**. I. 1392.)

Der Vf. vergleicht durch refraktometrische Analyse die Zus. der flüssigen Phase u. des zugehörigen Dampfes bei acht verschiedenen Temperaturen (isotherme Dest.) Aus der Zus. der Dämpfe u. der Änderung der Zus. der flüssigen Phase durch die Dest. folgt die Existenz von flachen Dampfdruckmaxima, die sich mit steigender Temperatur immer mehr nach der Seite des reinen Propylalkohols verschieben. Also auch hier gilt das „Regnaultsche Gesetz" nicht, und der fünfte Typus der Dampfdruckkurven dürfte kaum existieren. (Z. f. physik. Ch. **46**. 21—29. Riga. Phys. Chem. Inst. d. Polytechn.)
W. A. Roth-Berlin.

Wilder D. Bancroft, *Kristallisation in binären Systemen.* Beschreibung einer graphischen Methode, die erlaubt, die Zus. und Mengen der sich bildenden beiden festen Phasen zu finden, wenn die binäre Schmelze langsam abgekühlt wird u. die sich bildenden Kristalle sofort entfernt werden oder wenn die Veränderung der festen Phasen hinter der Abkühlung zurückbleibt. (Z. f. physik. Ch. **46**. 87—88. Cornell Univ. Ithaka.)
W. A. Roth-Berlin.

A. H. Pfund, *Selenzelle.* Nach Bidwell soll die Empfindlichkeit einer Selenzelle auf der Ggw. von Seleniden beruhen, von denen Se anscheinend niemals frei ist; diese Selenide sind im Vergleich zum Se selbst gute Leiter und werden bei Durchgang eines Stromes elektrolytisch zerlegt, bilden sich aber zurück infolge Bestrahlung. Wenn hiernach das Selenid die wesentliche Rolle spielt, so wird wahrscheinlich gemacht, daſs bei Anwendung verschiedener Selenide die Lage des spektralen Empfindlichkeitsmaximums von der Natur des Metalles im Selenide abhängt. Um diese Folgerung und damit die Richtigkeit der Erklärung von Bidwell

zu prüfen, ging Vf. von reinem Se aus, das nach einem von V. LEHNER angegebenen, im Original beschriebenen Verf. aus käuflichem Se hergestellt und mit 3% eines bestimmten Selenids von Cu, Pb, Hg, Ag u. s. w. zusammengeschmolzen wurde; diese Mischung wurde auf Glimmer aufgetragen, und zwar derart, daſs sie auf beiden Seiten mit Graphitelektroden in Verb. stand; metallische Elektroden wurden vermieden, um nicht durch B. zusätzlicher Selenide unkontrollierbare Veränderungen hervorzurufen. Die ganze Versuchsanordnung wurde so getroffen, daſs die einzelnen Teile des Spektrums einer Nernstlampe (vom Infrarot bis zum Ende des sichtbaren Spektrums) für sich untersucht werden konnten, und daſs die (mittels Thermoelement gemessene) Strahlungsenergie in jedem Falle die gleiche war. Zur Messung der Empfindlichkeit (d. h. des Verhältnisses der Leitfähigkeit bei Belichtung zu der im Dunkeln) wurde ein Galvanometer eingeschaltet.

Zellen aus reinem Se sind empfindlicher und reagieren rascher als solche aus unreinem Material; die endgültige Einstellung der Nadel erfolgte im ersteren Falle in 3 Sekunden, im anderen in $^1/_2$ Minute oder noch längerer Zeit. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde durchweg 2,5 Sek. belichtet, worauf innerhalb weniger als 1 Minute der Ausschlag zurückging. — Die Empfindlichkeit der Selenzelle hat ein stark hervortretendes Maximum, nahe 0,7 μ, welches unabhängig von der Natur des zugefügten Selenids ist; hieraus folgt, daſs die selektive Empfindlichkeit der Zelle nicht von dem Metall im Selenid bestimmt wird. Durch eine Anzahl weiterer Verss. wurde festgestellt, daſs die Abnahme der Leitfähigkeit der Zelle nach aufgehobener Belichtung in genau derselben Weise (erst rasch, dann langsamer) erfolgt, ob dauernd ein Strom hindurchfließt, oder der Strom nur in bestimmten kurzen, zur Messung gebrauchten Intervallen geschlossen wird. Hiermit wird die Annahme, daſs durch den elektrischen Strom das während der Belichtung gebildete Selenid zerlegt und hierdurch die Leitfähigkeit vermindert wird, hinfällig, und Vf. entwickelt eine neue Hypothese, bei welcher das Selen selbst die Hauptrolle spielt. Danach wird das Se durch Bestrahlung in einen allotropen Zustand versetzt, welcher der elektrolytischen Wanderung der Bestandteile des Selenids geringeren Widerstand entgegensetzt; bei Verdunklung tritt rasch die Rückverwandlung in die frühere Form ein. (Philos. Mag. [6] **7**. 26—39. 1/1. Univ. of Wisconsin.) MITTASCH.

Meyer Wilderman, *Einfluſs von Nichtelektrolyten und Elektrolyten auf den Dissociationsgrad.* Verd. Lsgg. von o-Nitrobenzoesäure und Dichloressigsäure werden untersucht (0,004- bis 0,05-n.). Ihre Gefrierpunktserniedrigungen stimmen mit den aus dem Leitvermögen berechneten gut überein; dazu ist zu bemerken, daſs Vf. die theoretische molekulare Erniedrigung = 1,87 bis 1,88° setzt. In den beiden konzentriertesten Lsgg. (0,0510-n. Dichloressigsäure mit der Gefrierpunktserniedrigung 0,1619° und 0,0162-n. o-Nitrobenzoesäure mit der Erniedrigung 0,0467°) werden steigende Mengen W. (10 bis 100 ccm) durch eine Glycerinlsg. ersetzt, von welcher 10 ccm den Gefrierpunkt um ca. 0,014° herabsetzen. Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen in den gemischten Lsgg. stimmen mit den rein additiv berechneten befriedigend überein. (Beobachtet — berechnet in Zehntausendstel Graden für Dichloressigsäure in maxim. + 18 bei 100 ccm Zusatz [$^1/_{1000}$°-Thermometer], bezw. — 11 [$^1/_{100}$°-Thermometer]; für o-Nitrobenzoesäure + 9, bezw. + 13.) Die molekulare Erniedrigung ist also für das Glycerin bis zur 0,08-n. Lsg. konstant und unabhängig von der Ggw. mittelstarker SS. Die Dissociation dieser SS. wird durch Glycerinzusatz nicht geändert; die Abnahme des Leitvermögens (ARRHENIUS u. a.) ist also nur durch Änderung der Viskosität und Ionenbeweglichkeiten zu erklären.

Ferner untersucht der Vf. gemischte Lsgg. von HNO_3 und o-Nitrobenzoesäure kryoskopisch. Die Gleichgewichte zwischen Elektrolyten mit gemeinsamem Ion

werden besprochen, doch werden keine neuen Gesichtspunkte beigebracht. Die verwendeten Lagg. von HNO_3 sind so verd. (0,014- bis 0,031-n.), daſs die sehr kleine Änderung des Dissociationsgrades der S. durch eine einfache Annäherungsrechnung gefunden werden kann. Die Differenzen zwischen den gefundenen und den nach der Dissociationstheorie berechneten Erniedrigungen ist für das $^1/_{1000}$°-Thermometer +7 bis 11, für das $^1/_{100}$°-Thermometer —2 bis —17 Zehntausendstel Grad. (Z. f. physik. Ch. **46**. 43—63. [20/1. 1903.] London. DAVY-FARADAY-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Richardson, *Die einem Vakuum durch erhitzte Leiter erteilte Leitfähigkeit.* (Vergl. Philos. Mag. [6] **6**. 80; C. **1903**. II. 321.) Die Verss. wurden mit Pt, Kohle und Na ausgeführt. Bei Pt wurde eine h. Drahtspirale verwendet, die an der Achse einer cylindrischen Elektrode entlang führte und mit dieser in eine Glasröhre eingekittet war. Bei Kohle wurde der Elektrizitätsverlust zwischen einem kleinen Lampenglühkörper und einem umgebenden Cylinder gemessen. Na wurde auf der Innenfläche eines Stahlcylinders verteilt und der Strom nach einem isolierten Draht gemessen. Die Temperaturen wurden teils durch Widerstandsmessung, teils mittels Thermoelement bestimmt. Bei allen Verss. war der Strom, wenn der h. Leiter positiv geladen war, nur gering gegenüber dem bei negativer Ladung erhaltenen. Die Ströme sind im letzteren Falle zum Teil sehr stark; ein Kohlefaden gab einen Strom von 2 Amp. pro qcm bei einem Potential von 60 Volt und $^1/_{800}$ mm Druck. Mit steigender Temperatur nimmt der Sättigungsstrom rasch zu, variiert aber mit der Natur des Leiters. Die Veränderung mit der Temperatur wurde untersucht bei Pt und Kohle zwischen 1000—1600° (Pt von 10^{-10}—10^{-3} Amp./qcm; Kohle 10^{-8}—2 Amp.), bei Na von 100—450° (von 10^{-11}—$2 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm). Bestätigt wird, daſs die Ionen nicht vom äuſseren Gase, sondern durch dessen Wechselwirkung mit dem Metall erzeugt werden. Die positive Zerstreuung ist wahrscheinlich durch die Ggw. kleiner Mengen eines Fremdstoffes bedingt.

Die theoretischen Ausführungen beruhen auf der THOMSONschen Korpuskulartheorie der elektrischen Leitung, wonach bei steigender Temperatur in wachsendem Maſse die Elektronen aus dem Metall herausschieſsen. Nimmt man an, daſs diese Erscheinung auf der Zunahme der mittleren kinetischen Energie der Korpuskeln beruht, so kann man für den Sättigungsstrom eine (im Original zu findende) Formel entwickeln, deren Richtigkeit allerdings durch die vorliegenden Beobachtungen nicht ohne weiteres zu erweisen ist. (Physikalische Ztschr. **5**. 6—11. 1/1. 1904. [10/11. 1903].) MITTASCH.

O. Boudouard, *Bestimmung der kritischen Punkte von Eisen und Stahl.* Die Methode beruht auf der photographischen Aufzeichnung von Thermoelektrizitätskurven, an denen das Auftreten allotroper Modifikationen der Metalle beobachtet werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1054. 14/12. 1903.) MEUSSER.

Marcel Ascoli, *Elektrische Osmose in flüssigem Ammoniak.* Die Verss. wurden mit einem ähnlichen App. wie von PERRIN angegeben, ausgeführt (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1388; **137**. 513. 564; C. **1903**. II. 175. 1047. 1102), statt des Chromchlorids wurde calcinierter Alaun als Diaphragmenpfropf verwendet. Der ganze App. befand sich in Aceton, das durch CO_2-Schnee auf —60° gekühlt wurde. Bei Anlegung einer Potentialdifferenz verschiebt sich reines NH_3 nur wenig, und zwar der Stromrichtung entgegengesetzt. Sobald eine kleine Menge Na (zur Blaufärbung der Fl.) aufgel. wird, findet eine beträchtliche Bewegung der Fl. in der Stromrichtung statt; die Fl. ist also positiv, der Alaun negativ elektrisiert. Der Satz von PERRIN, daſs gute Dissociationsmittel elektrische Osmose zeigen, wird hierdurch bestätigt; die Natur der Ionisation im NH_3 ist aber ziemlich dunkel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1253—55. [28/12.* 1903].) MITTASCH.

Alexander de Hemptinne, *Einfluſs der elektrischen Spitzenentladung auf die Verbindung und Zersetzung von Gasen.* Vf. studiert die Einw. der Entladungen einer Elektrisiermaschine und eines RUHMKORFFS auf Knallgas, NH_3, N_2 und $3H_2$, $2CO + O_2$ und CS_2-Dampf. Er schaltet zwei Gefäſse hintereinander, in deren einem der negative Pol eine Spitze, in deren anderem er eine Platte ist. In den O_2-haltigen Gasgemischen tritt Verb. leichter ein, wenn die negative Elektrizität aus der Spitze strömt. Der Unterschied ist bei der Verwendung des RUHMKORFF weniger deutlich, er steigt beim Abnehmen des Drucks. Bei der NH_3-Synthese ist die Schaltung von geringem Einfluſs; bei der Zers. von NH_3 und CS_2-Dampf ist ein (kleiner) Unterschied nur bei geringen Drucken zu spüren. Dann tritt eine stärkere Rk. ein, wenn die Spitze der negative Pol ist. Ist die Bildungs- oder Zersetzungsgeschwindigkeit in beiden Gefäſsen verschieden, so zeigen sich auch in den Lichterscheinungen Unterschiede. Die Rkk. finden hauptsächlich in den leuchtenden Punkten der Röhren statt, was der Vf. durch die B. von Elektronen erklärt. (Z. f. physik. Ch. **46**. 13—20. [1/6. 1903.] Gent.) W. A. ROTH-Berlin.

Augustin Charpentier, *Neue Tatsachen über die n-Strahlen physiologischen Ursprungs.* (Forts. von S. 243.) n-Strahlen werden auch von Tieren (z. B. Kaninchen, Frosch) ausgesandt; auch bei diesen sind Muskeln und Nerven die eigentlichen Strahlungscentren. Beim Frosch läſst sich ohne weiteres nachweisen, daſs die Phosphoreszenz nicht Folge einer Temperaturerhöhung ist. Die n-Strahlen wirken auf alle phosphoreszierenden Substanzen, auch auf Bakterien solcher Art. Die weiteren Mitteilungen, welche die besondere Wirkungsweise einzelner Teile des Organismus und den Einfluſs von Ruhe und Bewegung betreffen, sind von wesentlich physiologischem Interesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1277—80. [28/12.* 1903].) MITTASCH.

J. Elster und **H. Geitel**, *Radioaktive Substanz, deren Emanation in der Bodenluft und der Atmosphäre enthalten ist.* In einer Anzahl Verss. wurde die Aktivität der Luft am Nordabhange der bayrischen Alpen mit Hilfe eines zu bestimmtem negativem Potential geladenen Drahtes gemessen. Innerhalb des Alpengebietes selbst macht sich ein Einfluſs der Erhebung über den Meeresspiegel auf den Gehalt der Emanation nicht geltend; dagegen nimmt die Aktivität von diesem Gebiet nach der Nordseeküste hin beträchtlich ab. Die Nähe verspritzenden W. ist ohne Einfluſs. — Ferner wurde der Erdboden und die eingeschlossene Luft unweit Clausthal nach einer schon früher benutzten Methode untersucht. Stark aktiv war namentlich die aus einer Tonschicht stammende Luft und der Ton selbst, nicht aber das Muttergestein desselben, der Tonschiefer; offenbar wird erst durch die Verwitterung die M. genügend zerkleinert und der Übergang der Emanation an die Luft erleichtert. — Sehr stark radioaktiv ist Fangoschlamm von Battaglia, dessen Aktivität die der Tone um das 3—4fache übertrifft. Nachstehend ist ein Auszug aus einer Zusammenstellung betreffs der Aktivität verschiedener Substanzen wiedergegeben:

Ackererde von Wolfenbüttel	Ton von Clausthal	Tonschiefer u. Humuserde	Kalkschotter von Altjoch	Fango	Urankaliumsulfat
0,34	0,27	0,00	0,02	1	118

Durch Auflsg. des Fangoschlammes u. nachfolgende Fällung der vorhandenen Sulfate mit $BaCl_2$ wird das aktive Prinzip mit abgeschieden; bei der Elektrolyse erhält man dasselbe an der Kathode. Metallstreifen, die durch die Emanation des Fangos oder der Ackererde oder der Freiluft aktiviert worden sind, zeigen darnach ein Abklingen der Aktivität, das in seinem zeitlichen Verlauf dem Abfall der durch

Radiumemanation induzierten Aktivität völlig analog ist; lediglich die Anfangsintensitäten sind verschieden. Hiernach ist es wahrscheinlich, daſs das aktive Prinzip des Fangoschlammes und der verschiedenen Erdarten Ra selbst ist. Eine Berechnung gibt das Resultat, daſs in diesem Falle 1180 t Fango 1 g Ra liefern würden. Die bisherigen Resultate lassen sich dahin zusammenfassen: Die Erdrinde ist der Sitz einer radioaktiven Emanation, die namentlich bei sinkendem Luftdruck durch Diffusion in die Atmosphäre dringt und über dem Lande in gröſserer Konzentration als über dem Meere vorhanden ist. Sie l. sich in Quell- und Brunnenw. auf und kann diesem durch Auslüftung entzogen werden. (Physikalische Ztschr. **5**. 11—20. 1/1. [19/11. 1903].) MITTASCH.

F. Richarz und **Rudolf Schenck**, *Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons.* (Vergl. UHRIG, S. 3.) Wie Ra und andere radioaktive Stoffe liefert auch Ozon Gasionen. Die induzierte Radioaktivität hat ihre Analogie darin, daſs Pt-Bleche, die längere Zeit mit zerfallendem Ozon in Berührung waren, nachher in reinem O Leitfähigkeit hervorrufen. B. und Zers. von Ozon ist möglicherweise auch vielfach die Ursache für die Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft. Ferner wirkt Ozon auf die photographische Platte ein und erregt die SIDOTsche Blende (nicht aber Bariumplatincyanür und ZnO) zur Fluoreszenz. Ob diese letztere Erscheinung mit einer Oxydation verbunden ist, soll erst festgestellt werden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 1102—6. 28/12. [10/12.*] 1903. Marburg.) MITTASCH.

A. Perot und **Chr. Fabry**, *Wellenlängen der Strahlen des Sonnenspektrums und Korrektionen der Rowlandschen Tabellen.* Die Vff. haben vor einiger Zeit eine Methode für die Messung der Wellenlängen angegeben und hierbei auf die Existenz systematischer Fehler in den Tabellen von ROWLAND aufmerksam gemacht. Die eigenen Messungen sind, wie im einzelnen ausgeführt wird, unter sorgfältigster Ausschlieſsung von Fehlern ausgeführt worden. Die Lsg. des Problems durch HARTMANN (Ztschr. f. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochemie **1**. 215; C. **1903**. II. 979) erscheint den Vff. nur als eine vorläufige, weil sie auf absolute Messungen verzichtet. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 5—8. Jan.) MITTASCH.

F. Haber und **F. Richardt**, *Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen.* Die Vff. diskutieren die Resultate verschiedener Forscher und stimmen NERNST, der die Gleichgewichtsunterss. HORSTMANNs durch Explosion von Gas mit unzureichenden Sauerstoffmengen nicht billigt, zu. Sie wenden daher die von TEClU, bezw. SMITHELLS INGLE gegebene Anordnung an, welche eine Spaltung des inneren Kegels u. seines Gasgleichgewichtes vom äuſseren gestattet. Es hat sich gezeigt, daſs im inneren Kegel das Wassergasgleichgewicht fast momentan erreicht u. beim Erkalten nicht merklich verschoben wird. Dies erlaubt, aus der Zus. der Untersuchungsprodd. mittels der Reaktionsisochore des Wassergasgleichgewichts die Temperatur des Innenkegels direkt zu entnehmen. Man hat hier das merkwürdige Beispiel einer Rk., die noch bei Weiſsglut im gasförmigen, homogenen System langsam verläuft, während sie im besonderen Falle eigenartig beschleunigt werden kann. Das grüne Licht ist ein Lumineszenzphänomen und darauf zurückzuführen, daſs die B. des Wassergasgleichgewichts einen gröſseren Teil der freiwerdenden Energie als kurzwellige Strahlung liefert, wie die Temperatur allein bedingen würde.

Aus neueren Verss. acceptieren die Vff. die HAHNschen Messungen zwischen 786 und 1086° als einwandfreiste Grundlage für das Wassergasgleichgewicht. Die Details der Anordnung werden aus den Abbildungen des Originals am besten verstanden werden. Hier sei nur gesagt, daſs ein TECLU-Brenner benutzt wurde, auf welchen ein Glasrohr von etwa 50 cm Länge und 2 cm Durchmesser vertikal auf-

gesetzt war. Daran schloſs sich durch Korkbefestigung ein 3,5 cm weites, das ganze um 10—12 cm verlängerndes Glasrohr. Durch geeignetes Vorgehen beim Anzünden erhält man den im Bunsenbrenner brennenden inneren Kegel an der Mündung des engeren Glasrohres, den äuſseren an der des weiteren Rohres. Jener ist mit einer Aureole umgeben. Aus seiner Umgebung können Verbrennungsgase, hier Zwischengase genannt, auf verschiedene Weise entnommen werden. Die Temperatur des unteren Kegels und von da aufwärts durch den Raum des weiteren Rohres wurde thermoelektrisch gemessen. Das Verhältnis $\frac{[H_2O]}{[CO_2]} = \varkappa$ wurde gravimetrisch, das Verhältnis des übrigbleibenden $\frac{[CO]}{[H]} = \varkappa'$ volumetrisch gemessen. $\varkappa \cdot \varkappa' = K$ = Konstante des Wassergasgleichgewichts. Den Zusammenhang von K mit der Temperatur findet man aus den HAHNschen Messungen, sie wird „chemische“ genannt, die aus Heizwert chemische Analyse und spez. Wärme, „kalorimetrische“, und die mit Thermoelementen ermittelte korrigierte „thermoelektrische“. Meist wurden zwei verschieden dicke Thermoelemente benutzt u. auf die Dicke 0 extrapoliert. Wegen der Berechnung der kalorimetrischen Temperatur muſs auf das Original verwiesen werden. Thermoelektrisch gemessen war die Temperatur 1 cm von der Achse des inneren Kegels 1210°, 1,3 cm 1140°, 1,5 cm 1040°. Auſserhalb der Aureole 850°. Hierdurch ist ein rapider Temperaturabfall nach der Seite hin erwiesen. 0,2 cm über der Flammenspitze war die Temperatur 1570°, 4 cm darüber 1270°, 5,25 cm 990°. Weitere Versuchsreihen wurden mit Leuchtgas und mit Leuchtgaskohlensäuregemengen angestellt. Hierbei konnte beobachtet werden, daſs das Wassergasgleichgewicht sich bei 1255° einstellt, wenn diese Temperatur in der Verbrennungszone, nicht, wenn sie in der Abkühlungszone herrscht. In jener ist deswegen ein katalytischer Einfluſs tätig, vielleicht die Aufteilung des freien Sauerstoffs bei der Verbrennung. Nach allen Verss. zeigt der gefundene Wert von K eine Abweichung vom berechneten von 0,07, entsprechend einem Temperaturunterschied von 20° C. Die kalorimetrische Temperatur hat etwa eine 25° gröſsere Differenz gegen die thermoelektrische. Bezüglich der Aureole, der den inneren Kegel umgebenden leuchtenden Gasschicht haben die Vff. festgestellt, daſs sie nach oben anscheinend nicht begrenzt ist, denn man kann durch Verstäubung von Salzdämpfen zwar eine Abnahme, aber kein Aufhören in vertikaler Richtung beobachten. Die Ursache des Leuchtens des Kegels und der Aureole ist indessen nicht allein im Temperaturunterschied zu suchen, da ein Sprung beim Übergang nicht stattfindet. Das grüne Kegellicht ist als Cheminolumineszenz im WIEDEMANNschen Sinne aufzufassen, indem der hohe Energieverlust in der Verbrennungszone als kurzwellige, sichtbare Strahlung wiedergewonnen wird. Wie das theoretisch begründet werden kann, geht aus dem Original hervor.

Über das Leuchten der Aureolen ist ein endgültiger Entscheid noch nicht gefunden. Von einigen Forschern wird die Ansicht vertreten, daſs das Leuchten des Auerstrumpfes durch eine katalytische Beschleunigung, welche einer Abkühlung entgegenwirkt, hervorgerufen werde. Die Abkühlung kann aber im ungünstigsten Falle für die Verbrennungstemperatur von 1500° höchstens 7,4° erreichen, so daſs die katalytische Beschleunigung keine nennenswerte Temperatursteigerung im Gefolge haben kann. Im gewöhnlichen Bunsenbrenner kann der Raum zwischen den beiden Kegeln nicht wesentlich kälter sein, und auch im Auſsenkegel ist eine Beschleunigung der Verbrennung von 1500° h. Wassergas nicht wahrscheinlich. So schlieſsen die Vff., daſs der Strumpf als Stoff (ohne Berücksichtigung der Form) die Temperatur der Flamme durch katalytische Beschleunigung der Verbrennung nicht erhöht. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 5—64. 2/1. 1904. [17/10. 1903.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

F. Richardt, *Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht.* Als hauptsächlichstes Ziel hat der Vf. die Ermittlung des Zusammenhangs der Verbrennung mit der Temperatur der Kontaktsubstanz ins Auge gefaßt. Als solche wurde ein Palladiumdraht in einer Glasschlange benutzt, welche in verschiedenen Bädern (W., Öl) für höhere Temperaturen mit im elektrischen Ofen erhitzter Luft geheizt werden konnte. Aus einem Gemisch von CO u. H_2 ist es unmöglich, H_2 so durch Verbrennen zu entfernen, daß das übrigbleibende Gas nur CO enthält. HABER hat früher dasselbe gefunden. Getrocknetes H_2 beginnt bei 50° aus einem Gemisch mit Luft zu verbrennen. Die Verbrennung von CO setzt mit kleiner Größe bei 180° am Palladium ein u. wird bei 300° vollständig. An Mischungen von 5,95% CO u. 1,88% H_2 mit 92,17% Luft ließ sich erkennen, daß bei 150° keine nennenswerten Mengen verbrannt werden. Während CO die Verbrennung des H_2 selbst bei 200° stark verringert, wird es andererseits schon bei Temperaturen oxydiert, bei denen mit Luft allein keine Rk. bemerkbar ist. — An einem 3%igen *Methan*-Luftgemisch konnte erst bei 600° eine deutliche Wirkung beobachtet werden. Die Konzentration ist dabei ohne Einfluß. Anwesendes H_2 verschiebt die Oxydationstemperatur nicht. Eine Reaktionsverzögerung, die von MALLARD u. CHATELIER als abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit erkannt worden war, fand Vf. wieder, indem erst bei 800° dieselbe Intensität der Rk. wie bei langsamem Überleiten bei 600° erreicht wurde. Wasserstoff übt bei langer Berührung mit dem Palladium keinen oxydationsfördernden Einfluß aus, dagegen wird bei schneller die Verzögerung der Methanverbrennung fast ganz aufgehoben. Hierbei wird alles H_2 verbrannt. Für die Gasanalyse ist zu folgern, daß eine tiefere Temperatur, die nach BUNTE durch Färbung der erhitzenden Bunsenflamme am Glase gekennzeichnet ist, höchstens zur Fraktionierung von Wasserstoff benutzt werden darf, damit kein Methan mitverbrennt. — Hinsichtlich der Verbrennungstemperatur zeigt *Äthan* vom Methan keine große Verschiedenheit. Unter 650° verbrennt Methan, darüber Äthan zuerst. H_2 übt bei langsamem Überleiten keinen Einfluß auf die Höhe der Oxydationstemperatur aus. Die Reaktionsverzögerung tritt auch bei Äthan ein, wenn auch über 700° nicht so sehr wie bei Methan. — *Äthylen* wird von 300° an durch Palladium in Luft verbrannt. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 65—91. 2/1. 1904. [17/10. 1903.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

J. Habermann, *Ein Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff.* Gegen die vorherrschende Anschauung, daß der größte Teil des gediegen vorkommenden S nach der Gleichung $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2$ entstehe, macht Vf. geltend, daß nach seiner Erfahrung der Schwefel nach der Gleichung $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$ abgeschieden werde. Dafür führt er den folgenden Vers. ins Feld: Ein Kork mit zwei dicht nebeneinanderliegenden Bohrungen enthält in jedem ein schwer schmelzbares, etwa 6 cm langes Glasrohr, von denen das eine durch ein Gabelrohr gleichzeitig H_2 und H_2S empfangen kann, während das andere durch irgend eine Vorrichtung einen regulierbaren Luftstrom zuführt. Man leitet zuerst nur H_2 ein und zündet an, dann läßt man H_2S hinzutreten und stülpt über den Kork einen passenden bauchigen Lampencylinder. In diesem Augenblick wandert die Flamme auf das Luftrohr und scheidet beträchtliche Schwefelmengen ab. Das am oberen Cylinderende entweichende Gas brennt mit schwach leuchtender, also schwefelfreier Flamme. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 101—6. 2/1. 1904. [24/10. 1903.] Brünn. Lab. f. allg. u. anal. Ch. d. deutschen k. k. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

Erich Müller, *Die elektrolytische Darstellung der selensauren Alkalien.* Nach FOERSTER u. FRIESSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2515; C. **1902**. II. 415) entstehen bei der elektrolytischen Oxydation von Sulfiten gleichzeitig Sulfate und Dithionate; die Selenite liefern dagegen in glatter Rk. ausschliefslich Seleniate. — Der Elektrolyt bestand aus 120 ccm 10%ig. neutraler *Na-Selenitlsg.*; als Anode diente ein glattes Pt-Blech von 32 qcm; die anodische Stromdichte betrug 0,016 Amp. pro qcm; die Temperatur war 19°; als Kathode waren zu beiden Seiten des Pt-Blechs Pt-Drähte angeordnet. Die Rk. ist beendigt, sobald aus angesäuerter KJ-Lsg. durch den Elektrolyten kein Se oder J mehr abgeschieden wird. — Da die selenige S. im Gegensatz zur schwefligen S. stark oxydative Eigenschaften besitzt, wurde vermutet, dafs sie einen starken kathodischen Depolarisator bilden und deshalb an der Kathode leicht zu Se reduziert werden würde. Aus diesem Grunde fügte der Vf. dem Elektrolyten anfangs etwas K_2CrO_4 hinzu, damit sich während des Stromdurchganges auf der Kathode ein Chromoxyddiaphragma auflagern sollte. Diese Mafsnahme ist jedoch nicht empfehlenswert, da sich nur anfangs kleine Mengen Se abscheiden, und die spätere Entfernung der Chromsäure aus der Na-Seleniatlsg. nicht ganz einfach ist. Dazu kommt noch, dafs das entstehende Selen selbst die Kathode als Diaphragma überzieht. Dieses *Selendiaphragma* steht jedoch in seiner die Depolarisation hindernden Wirkung dem Chromoxyd wesentlich nach, da es beispielsweise die Reduktion von Bromaten nicht zu verhindern vermag. — Bei der *Elektrolyse von Na-Seleniatlsgg.* tritt ebenfalls nur im Anfang eine minimale Reduktion ein; die Kathoden nehmen hier während der Polarisation eine braune Färbung an, und erst wenn der Elektrolyt durch Zusatz freier Selensäure sauer gemacht wird, belegen sie sich mit einem schön roten Selenüberzug. — Die Sauerstoffsalze des Tellurs verhalten sich dagegen bei der kathodischen Polarisation in wss. Lsg. ganz anders als die Se-Verbb.: sowohl *Na-Tellurit* als auch *K-Tellurat* werden in schwach alkal. Lsg. weitgehend zu Tellur reduziert, ohne dafs hier durch einen Chromatzusatz Abhilfe zu schaffen wäre. — Vielleicht läfst sich auf dieser Grundlage eine elektrolytische Trennung des Se von Te ausführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4262—66. 29/12. [6/12.] 1903. Dresden.) STELZNER.

H. Moissan und **Binet du Jassoneix**, *Untersuchungen über die Dichte des Chlors.* Das in einem völlig aus Glas bestehenden App. aus Braunstein und reiner konz. HCl dargestellte Chlor wurde durch 2 mit dest. W. gefüllte Waschflaschen und sodann über eine Schicht von 50° h. Braunstein geleitet, wodurch es von den letzten Spuren HCl befreit wurde und darauf zum Zweck des Trocknens durch 3 Waschflaschen mit konz. H_2SO_4, eine lange Röhre mit geschmolzenem $CaCl_2$ und zum Schlufs durch den kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 363; C. **1903**. II. 755) beschriebenen App. geschickt. Mit derartig gereinigtem Chlor ausgeführte Beatst. nach DUMAS ergaben Werte, welche zwischen 2,424 und 2,506 schwankten. Die Hauptfehlerquellen bei diesen Beatst. waren folgende: 1. Die Ggw. von Luft. — 2. Die Schwierigkeit, das Chlor vollständig zu trocknen. — 3. Die Löslichkeit verschiedener Gase in flüssigem Chlor. Nachdem diese Fehlerquellen nacheinander entfernt worden waren, indem man durch Aceton und feste CO_2 verflüssigtes Chlor wochenlang in einer zugeschmolzenen Röhre mit $CaCl_2$ in Berührung liefs, es dann in kleine, etwa 4 ccm grofse Glaskugeln füllte, in diesen zum Erstarren brachte, die Glaskugeln evakuierte und zuschmolz, eine solche Kugel in den DUMASschen Kolben brachte, letzteren vollkommen evakuierte und dann das überschüssige Chlor aus diesem Kolben durch eine Kapillare entweichen liefs, wurde als D. des Chlors

bei 0° der Mittelwert 2,490 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 1196—1202. [28/12.*] 1903.) DÜSTERBEHN.

T. Haga, *Peroxylaminsulfonate und Hydroxylamintrisulfonate (Sulfazilate und Metasulfazilate)*. Durch Oxydation von hydroxylamindisulfosaurem Kalium erhielt FREMY die Salze, welche er Sulfazilat und Metasulfazilat nannte. CLAUS änderte den Namen des ersteren in „Oxysulfazotat" und schrieb ihm die Konstitution $(KO_3S)_2\overline{N\cdot O\cdot NO}\cdot SO_3K$ zu; das letztere nannte er „Trioxyazotat" und gab ihm die Formel $ON(SO_3K)_3\cdot H_2O$. RASCHIG änderte diese Formeln in I. und II.; wogegen

I. $(KO_3S)_2N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>N(SO_3K)_2$ II. $(KO_3S)_2N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>N(SO_3K)_2\cdot 2H_2O$

HANTZSCH u. SEMPLE das Sulfazilat „Nitroxydisulfonat" nannten u. ihm die Formel $O\cdot N(SO_3K)_3$ zuwiesen und für das Metasulfazilat zu der CLAUSschen Formel zurückkehrten.

Unterwirft man *Kaliumsulfazilat* der Einw. von K-Sulfit, so bilden sich nach der Gleichung:

$$(SO_3K)_2NO\cdot NO(SO_3K)_2 + K\cdot SO_3K = (SO_3K)_2NOK + (SO_3K)ON(SO_3K)_2$$

hydroxylamindisulfosaures Kalium und Kaliummetasulfazilat; die Selbstzers. des Sulfazilats ergibt Metasulfazilat, Hydroxylamindisulfonat und salpetrige Säure:

$$2(SO_3K)_4N_2O_3 + H_2O = 2(SO_3K)_2NO + (SO_3K)_2NOH + NO_2H.$$

Kaliummetasulfazilat wird durch Na-Amalgam oder Zn-Cu quantitativ in Sulfat und Amindisulfonat (Iminosulfat) zersetzt:

$$KO\cdot SO_2\cdot O\cdot N(SO_3K)_2 + 2Na = KO\cdot SO_2\cdot ONa + NaN(SO_3K)_2;$$

mit HCl erhitzt, liefert es als Endprodd. der Hydrolyse Hydroxylamin und H_2SO_4. — Die Molekulargröße des Na-Hydroxylamintrisulfonats und ebenso die des $^1/_2$-n. Na-Hydroxylamindisulfonats, welche nach der LOEWENHERZschen Methode bestimmt wurden, ist in allen Fällen eine solche, daß in 1 Mol. nur 1 Atom N enthalten ist. Die Konstitution der Sulfazilate wird daher durch den Namen *Kaliumperoxylaminsulfonat* und die Formel $(KO_3S)_2NO\cdot NO(SO_3K)_2$ und die Konstitution der Metasulfazilate durch den Namen *Kaliumhydroxylamintrisulfonat* und die Formel $(KO_3S)_2N\cdot O\cdot SO_3K$ wiedergegeben.

Die Sulfazilate sind Oximperoxyde oder Peroxime und entstehen bei der Oxydation von Hydroxylamindisulfonaten mit den verschiedenartigsten Reagenzien (einschließlich Ozon), auch in der Kälte; sie verhalten sich wie oxydierende Agenzien und lassen sich wieder zu Hydroxylamindisulfonaten reduzieren:

$$2(KO_3S)_2NOH \rightleftarrows [(KO_3S)_2NO]_2.$$

Ein Metasulfazilat ist der einzig bekannte Fall eines triacylierten Hydroxylamins. Da es als Hydroxylamintrisulfonat ein an O gebundenes SO_3K-Radikal besitzt, so hat es offenbar einen zu $^1/_3$ sulfatartigen Charakter, ohne aber wirklich ein Sulfat zu sein. Es ist ein gemischtes Oxyd oder Anhydrid zweier saurer Salze, nämlich des sauren Sulfats und des $^1/_2$-n. Hydroxylamindisulfonats:

$$KO_3S\cdot O\boxed{H + HO}N(SO_3K)_2.$$

Ein dem Hydroxylamintrisulfonat sehr nahe stehendes anorganisches gemischtes Anhydrid ist das PELOUZEsche Kaliumhyponitrososulfat, $KO_3S\cdot O\cdot N_2OK$; die beiden Salze stimmen darin überein, daß sie bei Ggw. von kaustischem Alkali beständig sind, mit einem l. Ba-Salz kein Ba-Sulfat liefern und durch Na-Amalgam oder Zn

in Sulfat übergeführt werden. Zum Verständnis dieses Verhaltens braucht man nur anzunehmen, daſs das Metasulfazilat in drei metallische Kationen u. ein komplexes dreiwertiges Anion ionisiert ist, welch letzteres das Sulfatradikal in sich schlieſst. DUNSTAN u. GOULDING haben gezeigt, daſs Zn und S. Trialkylhydroxylamine zu Trialkylaminen reduzieren; wären also Metasulfazilate wirklich Oxamine, wie bisher angenommen, so sollten sie bei der Reduktion Amintrisulfonate (Nitrilosulfate) geben und nicht Amindisulfonate und Sulfate.

Zwischen den Eigenschaften eines Peroxylaminsulfonats und denen der blauvioletten Substanz, welche bei Einw. von SO_2 auf eine Lsg. von Nitrososchwefelsäure in H_2SO_4 entsteht, besteht eine so groſse Verschiedenheit, daſs SABATIERs Annahme, letztere sei die S. des FREMYschen blauvioletten Salzes, sehr unwahrscheinlich erscheint. — Kaliumhydroxylamintrisulfonat enthält $^3/_2$ Mol. Kristallwasser; CLAUS, welcher nur 1 Mol. H_2O fand, hat vielleicht nicht beachtet, daſs ein Teil des Kristallwassers beim Trocknen durch Hydrolyse gebunden wird. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 281—83. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

E. Divers, *Peroxylaminsulfosäure.* Zur Unterstützung der Annahme SABATIERs, daſs die blauviolette Farbe, welche bei Einw. von SO_2 auf eine Lsg. von Nitrososchwefelsäure in H_2SO_4 entsteht, der B. der unbekannten S. des FREMYschen blauvioletten K-Salzes (Sulfazilats oder Peroxylaminsulfonats) zuzuschreiben ist, sei angeführt, daſs die Unterschiede in den Eigenschaften dieser Substanzen (vgl. HAGA, vorsteh. Ref.) kaum gröſser sind als die Unterschiede im Verhalten der salpetrigen S. einmal in Form von Nitrososchwefelsäure, und sodann in Form von K-Nitrit. SABATIERs Beobachtungen stimmen durchaus überein mit der Auffassung, daſs die S. Peroxylaminsulfosäure ist, also ein Peroxyd und eine Verb. des dreiwertigen N darstellt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 283. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

E. Divers, *Konstitution des Stickstoffperoxyds.* HAGAs Unters .des FREMYschen Sulfazilats (S. 346) hat ergeben, daſs es ein Peroxylaminsulfonat darstellt. Es ist ein sulfoniertes Stickstoffperoxyd, wie HANTZSCH u. SEMPLE annahmen, und gibt bei der Zers. mit H_2O einerseits ein komplexes Anhydrosulfat (Hydroxylamintrisulfonat), andererseits HNO_2 u. sulfonierte HNO_2 (Hydroxylamindisulfonat), äquivalent der Salpetersäure und salpetrigen S., welche bei der Zers. des Stickstoffperoxyds auftreten. Distickstoffperoxyd ist demnach ein wahres Peroxyd, nämlich Nitrosylperoxyd, $(NO)_2O_2$. — *Monostickstoffperoxyd* muſs hiernach als ein einwertiges O-Atom enthaltend, O : N·O, formuliert werden und nicht als Verb. mit vierwertigem Stickstoff, O : N : O, wie PILOTY u. SCHWERIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1884. 2354; C. **1901**. II. 204. 466) angeben. Denn es erscheint angemessen, anzunehmen, daſs die Konstitution der beiden Formen des Stickstoffperoxyds die gleiche ist, und der einzige Unterschied darin besteht, daſs in der einen Form das zweiwertige doppelte O-Atom und in der anderen ein einziges einwertiges O-Atom zugegen ist. Ein wahres Peroxyd wird korrekter Weise definiert als eine Verb., in welcher ein Teil des O oder der gesamte O dem Rest der Verb. nur mit der Hälfte seiner sonstigen Valenz gegenübertritt. PILOTY u. SCHWERINs Porphyrexid, $(C_5H_2N_2)NO$, ist als ein solches Peroxyd zu betrachten. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 283—84. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

M. Herschkowitsch, *Umwandlung des Bergkristalls in den amorphen Zustand.* Vf. gibt eine kurze, geschichtliche Übersicht über die Verwendung des geschmolzenen Quarzes in der Physik. Um homogene Stücke geschmolzenen Bergkristalls darzustellen, muſs man, weil die Ausdehnungskoeffizienten des Bergkristalls bei 570° einen plötzlichen Sprung zeigen, das Stück langsam auf 500° vorwärmen u. dann

plötzlich in den auf Weißglut vorgewärmten elektrischen Ofen (40—50 Amp. 110 Volt) bringen. Der Quarz wird unter Umständen ein porzellanig-undurchsichtiges Konglomerat von Kristallbruchstücken u. amorphen Teilen, dessen D. zwischen dem der Komponenten liegt (2,65 und 2,20). Das Trübwerden ist die Folge einer Rückverwandlung des amorphen Quarzes in den kristallinischen, die bei gewöhnlicher Temperatur unendlich langsam, bei höherer meßbar schnell vor sich geht und den geschmolzenen Quarz wohl für die Optik brauchbar macht, für die Pyrometrie hingegen unbrauchbar. Die Elastizität, Härte, die Brechungsexponenten, die Durchlässigkeit für die brechbarsten ultravioletten Strahlen sind für den amorphen Quarz geringer als für den kristallisierten, natürlichen. (Z. f. physik. Ch. **46**. 408—14. [Aug. 1903.] Jena. Phys. Chem. Lab. Zeiss.) W. A. Roth-Berlin.

Emil Baur, *Über die Destillation der Kieselflußsäure.* Im Dampf konz. Kieselflußsäure ist mehr SiF_4 enthalten als dem Verhältnis $HF : SiF_4 = 2 : 1$ entspricht, wenn man daher bei der Dest. definierte Verhältnisse haben will, muß man in Ggw. von SiO_2 destillieren. Der Dampfraum über wss. H_2SiF_6 enthält H_2O, HF, SiF_4, H_2SiF_6, u. wenn SiO_2 als Bodenkörper vorhanden ist, so hat man im Gase die Gleichgewichte:

$$\text{I.}\quad SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$
$$\text{II.}\quad SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Vermehrt man die Konzentration des H_2O-Dampfes durch Verdünnen der Lsg., so tritt Gleichgewichtsverschiebung nach der linken Seite ein, das Verhältnis $HF : SiF_4$ wächst. 13,3%ige Kieselflußsäure entsendet Dampf, welcher $HF : SiF_4 = 2 : 1$ enthält. Höher%ige gibt ein SiF_4, geringer%ige HF reicheres Destillat. Nach Rk. II. könnte man in der wss. Lsg. freies HF erwarten; wie Vf. fand, ist es analytisch nicht nachweisbar. Man könnte ferner beim Verdünnen konz. H_2SiF_6 Trübung durch SiO_2 erwarten, das tritt wegen elektrolytischer Dissociation von $H_2SiF_6 = SiF_6'' + 2H^{\cdot\cdot}$ nicht ein, während im Dampfraum der Zerfall $H_2SiF_6 = SiF_4 + 2HF$ nachweisbar ist. Bei Deststt., die aus Platinretorten vorgenommen wurden, ergab eine S. mit einem mittleren Gehalt von 15,18 im Destillat das Verhältnis $HF : SiF_4 = 1{,}46$, eine solche von 11,37 Gewichtsprozenten 3,49. Durch graphische Interpolation findet man, daß eine S. mit 13,3% H_2SiF_6 abgesehen von W. Dampf dieser Formel entsendet. Kp_{720}. von 30,2% S. ist 108,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4209—14. 12/12. [2/12.] 1903.) Meusser.

E. Baur u. **A. Glaessner**, *Die Dampfdichte der Kieselflußsäure* wurde an einem Gase ermittelt, das durch Einw. von H_2SO_4 auf $BaSiF_6$ in einer Platinretorte entwickelt war. Deren Kühlrohr war durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem innen gewachsten u. dann kalibrierten Meßrohr verbunden. Das andere Ende des Rohres stand mit einer Gasbürette mit Quecksilberfüllung in Verb. Der ganze App. konnte evakuiert werden. Die Beststt. wurden bei 23°, 31,5° und 42° vorgegenommen. Nach Beendigung von Druck-, Volumen- u. Temperaturmessung erfolgte die Ermittlung der Gasmenge durch Wägen von Absorptionsgefäßen. Nach zwei vollständig durchgeführten Messungen, die in Tabellen und graphisch im Original wiedergegeben sind, ist das Molekulargewicht bei obigen Temperaturen etwa 80 u. danach jedenfalls mehr als die Hälfte der Kieselflußsäure zerfallen. Der Zerfall bei abnehmendem Druck u. bei wachsender Temperatur ist verhältnismäßig gering. Um die Dissociation des Vorganges $H_2SiF_6 = SiF_4 + 2HF$ bei 100° zu finden, müßte seine Konstante berechnet werden. Das erwies sich wegen der verwickelten Dissociationsverhältnisse der Flußsäure als unmöglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4215—18. 12/12. [2/12.] 1903. München. Kgl. tech. Hochsch.) Meusser.

G. Bodländer, *Über einige komplexe Metallverbindungen.* In einer Tabelle sind

verschiedene komplexe Verb. von Ag, Hg, Cu, Zn, Au zusammengestellt. Man sieht, daſs einige, ähnlich den verschiedenen Hydraten eines Salzes, in mehrfacher Weise den Neutralteil anlagern können, meist in Abhängigkeit von der Konzentration desselben in der Lsg. So existiert $K_2Ag_2J_4$, K_2AgJ_3, K_3AgJ_4. Die Beständigkeit solcher Verb. ist um so gröſser, je weniger Einzelionen von ihr vorhanden sind; sie läſst sich wiedergeben als Quotient aus der Konzentration D der Komplexionen u. dem Prod. der Konzentration des Einzelionen in der Potenz, die sich nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt. Solche Werte finden sich in der 3. Spalte der Originaltabelle. Die Beständigkeit ist einigermaſsen umgekehrt proportional der Elektroaffinität (Z. f. anorg. Ch. **20**. 453; C. **99**. II. 84). Wenn auch EULER mit Recht einige Fälle hervorhebt, die sich nicht ohne weiteres den Anschauungen des Vfs. unterordnen, so sind sie doch nur vereinzelte Ausnahmen, denen zahlreiche, die Annahme stützende Fälle gegenüberstehen. Dazu ist noch, worauf schon früher hingewiesen wurde, der Einfluſs der Verwandtschaft von Atom zu Atom zu berücksichtigen, der sich vorläufig noch nicht übersehen läſst u. gerade bei den Kohlenstoffverbb. von groſser Bedeutung erscheint. An der Berechnung der Löslichkeit des Jodsilbers in Natriumthiosulfatlsgg. u. des Gleichgewichts von komplexem Zinkcyanid u. Zinkat mit Cy' u. OH' zeigt Vf. die Wichtigkeit der Kenntnis der Komplexzerfallkonstanten für die analytische u. technische Chemie. Wenn es sich aber darum handelt, unter welchen Umständen komplexe Verbb. gebildet werden oder aus solchem Metalle niedergeschlagen werden, dann muſs auch die elektromotorische Kraft bekannt sein, die bei der Auflösung der Metalle zu komplexen Salzen gewonnen oder bei der Abscheidung gebraucht wird, u. die von der Natur des Metalles, des komplexen Salzes u. der Menge der freien Metallionen in den betreffenden Lsgg. bedingt wird. Solche Spannungen wurden gegen eine $^1/_{10}$-n. Kalomelelektrode gemessen und sind auf die Wasserstoffelektrode berechnet in einer zweiten Tabelle des Originals mitgeteilt. Beim Gleichgewicht findet Neubildung und Zerfall von Komplexen ohne Änderung der freien Energie statt. Hat man aber Lsgg. gröſserer oder geringerer Konzentration, so kann man beide für sich so verdünnen oder konzentrieren, daſs die dem Gleichgewicht mit den Komplexen entsprechende Konzentration der Einzelionen entsteht. Die dabei abgegebene oder zuzuführende Arbeit kann nach der Formel $4{,}582\ T \lg p_1 : p_2$ in Kal. berechnet werden. Bringt man die zum Gleichgewicht verd. Lsgg. zusammen, so erfolgt die Komplex-B. ohne Arbeitsgewinn. Ist aber die Konzentration des Komplexes nur klein, so muſs Arbeit geleistet werden, damit die normale erreicht wird. Die algebraische Summe der Arbeiten ergibt die bei der B. aus den Ionen gewonnene. Diese ist verschieden nach den Anfangskonzentrationen. Deswegen ist in der vierten Spalte der I. Tabelle im Original die Bildungsenergie der Komplexe aus den Ionen durch zwei Glieder wiedergegeben, von denen das erste sich auf normale Verhältnisse, das zweite die Korrektur für davon verschiedene Lsgg. darstellt. Zur Best. der freien Energie bei Auflösung u. Abscheidung eines Metalls in Berührung mit solchen Lsgg. benutzt man am besten die Formeln für die elektromotorischen Kräfte, die in der zweiten Spalte u. in Kal. in der dritten der II. Tabelle wiedergegeben sind. Die Anwendbarkeit geht aus folgendem Beispiel hervor: Bei Auflösung von Gold in KCN werden gewonnen: $Au + 2CN' = Au(CN)_2' + 14210 - 1340 \log [Au(CN)_2] : [CN]^2$ Kal. Die Abscheidung des Hg verbraucht: $Hg + 4CN' = Hg(CN)_4'' + 17860 - 1340 \log [Hg(CN)_4] : [CN]^4$ Kal. Daraus folgt $2Au + Hg(CN)_4'' = Hg + 2Au(CN)_2' + 28420 - 17860 - 1340 \log [Au(CN)_2']^2 : [Hg(CN)_4]$. Die Rk. wird zum Stillstand kommen, wenn $28420 - 17860 = 10560 = 1340 \log [Au(CN')_2]^2 : [Hg(CN)_4]$ Kal. d. h. $[Au(CN)_2]^2 : [Hg(CN)_4] = 7 \cdot 6 \cdot 10^7$, in Worten, wenn praktisch alles Hg gefällt ist. Durch Anwendung solcher ergochemischer Umsetzungsgleichungen werden die Gleichgewichte u. Grenzen chemischer Rk. mathematisch

scharf bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3933—45. 12/12. [3/11.] 1903. Braunschweig. Elektroch. Lab. d. Tech. Hochsch.) MEUSSER.

P. Lebeau, *Dissociation der Alkalicarbonate.* Vf. hat seine früheren mit Lithiumcarbonat angestellten Verss. (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1256; C. **1903**. II. 93) auf die Carbonate des Na, K, Rb, Cs ausgedehnt. — 1. Na_2CO_3. Die Dissociation beginnt im Vakuum bei 700° und wird bei 1000° recht merklich. Wird die Temperatur auf 1200° gesteigert und wieder herabgesetzt, so erhält man nicht genau den früheren Dissociationsdruck wieder; die Ursache hierfür liegt in der teilweisen Verb. des Na_2O mit der Wandsubstanz des Porzellangefäßes, seiner Löslichkeit in dem geschmolzenen Carbonat und anderen Komplikationen. Nimmt man zu jedem Vers. frisches Salz, so erhält man annähernd übereinstimmende Zahlen, die also von den wirklichen Grenzdrucken jedenfalls nicht weit entfernt sind. — 2. K_2CO_3 (s. Tabelle). — 3. Rb_2CO_3. Völlig reines Salz wurde auf langwierigem, im Original näher beschriebenem Wege hergestellt. Bei 1000° ist der Dissociationsvorgang rascher als für die Carbonate des K und Na. — 4. Cs_2CO_3. Das Salz wurde durch Auflösung in sd. A. gereinigt. Die Dissociation ist schon bei 600° merklich u. nähert sich in ihrer Stärke der des Li-Carbonats. Bei 1000° lassen sich alle angeführten Carbonate (d. h. richtiger die durch Dissociation entstandenen Oxyde) verflüchtigen. Einige gemessene Dissociationsdrucke sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Na_2CO_3	700°	880°	1010°	1100	1200°	K_2CO_3	810°	970°	1000°	1090°
	1	10	14	21	41 mm		1	9	12	17 mm
Cs_2CO_3	610°	860°	930°	1050°	1130°	1180°	Rb_2CO_3	740°	900°	1080°
	2	8	32	63	121	157 mm		2	10	33 mm

Ein Vergleich der Zahlen zeigt, daß bei Li, Na die Stärke der Dissociation mit steigendem Atomgewicht abnimmt, während sie in der Reihe K, Rb, Cs wächst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1255—57. [28/12.* 1903.].) MITTASCH.

E. Baud, *Verbindungen von Aluminiumchlorid und -fluorid.* Die Arbeit bildet im wesentlichen eine zusammenfassende Darst. von (hauptsächlich thermochemischen) Forschungsergebnissen, über die bereits früher berichtet worden ist (s. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1319; **132**. 134. 690; **133**. 869; **134**. 1429; **135**. 1103. 1337; C. **1900**. II. 30; **1901**. I. 437. 876; **1902**. I. 15; II. 249; **1903**. I. 277. 354). Die einzelnen Kapitel betreffen die Verbb. des $AlCl_3$ mit verschiedenen Gasen (NH_3, H_2S, SO_2, C_2H_2), mit Alkali- und verschiedenen anderen Chloriden, ferner AlF_3 und die Kryolithe, sowie die Oxychloride des Al. — Von Einzelheiten ist nachzutragen: Die Verbindung $Al_2Cl_6,2SO_2$ wurde bei gewöhnlicher Temperatur, sowie mit fl. SO_2 und durch Sublimation von $AlCl_3$ in SO_2 erhalten; im ersteren Falle erfolgt die Rk. sehr langsam. Sirupartige klare M., die bei 80° 1 SO_2 unter B. von Al_2Cl_6,SO_2 verliert; letztere Verb. destilliert bei 200°, wobei gleichzeitig SCl_4 und die Verb. Al_2Cl_6,SCl_4 entsteht. $Al_2Cl_{6\,fest} + 2SO_{2\,gasf.} = Al_2Cl_6,2SO_{2\,fest} + 28{,}93$ Kal.; die Bindung des ersten SO_2 entwickelt 18,33, die des zweiten 10,60 Kal. Die Temperatur, bei welcher die Dissociationsspannung des ersten SO_2 1 Atmosphäre erreicht, wird aus der Beziehung $Q/T = 30$ in Übereinstimmung mit dem Vers. zu 80° berechnet.

Verbindung $Al_2Cl_6,2AgCl$, von gleichem Typus wie gewisse Verbb. mit Alkalichloriden, entsteht bei Erhitzung auf 260°, wenig beständig. — Verbindung $2Al_2Cl_6 \cdot 3CaCl_2$, entsprechend dem hohen F. des $CaCl_2$ (723°) schwierig herzustellen; eigener F. unter 300°. Analog $2Al_2Cl_6 \cdot 3SrCl_2$. — Ba gibt ein Doppelsalz $Al_2Cl_6,BaCl_2$; F. 290°, blättrige M. Bei Erhitzung auf 500° erhält man die zweite

Verb. $2Al_2Cl_6 \cdot 3BaCl_2$, die bei dieser Temperatur aber schon merkliche Dissociationsspannung hat. — Verbindung $2AlCl_3 \cdot 3ZnCl_2$, F. 200°, pastöse, durchscheinende M., wenig beständig. — Zum Schluſs gibt Vf. eine Übersicht über die neu hergestellten Verbb.: 1. $Al_2Cl_6 \cdot 2^1/_2NH_3$; $Al_2Cl_6, 6NH_3$; $Al_2Cl_6, 10NH_3$; $Al_2Cl_6, 18NH_3$; Al_2Cl_6, H_2S; $Al_2Cl_6, 2H_2S$; Al_2Cl_6, SO_2; $Al_2Cl_6, 12C_2H_5$. 2. $Al_2Cl_6, 2NH_4Cl$; Al_2Cl_6, 3NaCl oder KCl; Al_2Cl_6, 6NaCl oder KCl, sowie die obigen Doppelsalze. In einer Tabelle werden die gemessenen Bildungswärmen zusammengestellt. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 8—71. Jan.) MITTASCH.

R. Abegg und **A. J. Cox**, *Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silbersalze.* Die Vff. bestimmen nach verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden die Löslichkeit einiger anorganischer swl. Ag-Salze bei 25° und stellen in einer Tabelle die besten neueren Löslichkeitsbestimmungen von swl. Ag-Salzen zusammen. Die Vff. finden folgende Ionenlöslichkeiten: 1. *Silberrhodanid* $1{,}25 \times 10^{-6}$ g-Atom im Liter (aus der Löslichkeit in NH_3 nach BODLÄNDER und FITTIG [Z. f. physik. Ch. **39**. 597; C. **1902**. I. 556]); 2. *Silberoxyd* $1{\cdot}8 \times 10^{-4}$ g-Atom im Liter (nach derselben Methode; die Kette Ag | Ag_2O, $Ba(OH)_2$-Lsg. | OSTWALDsche N-Elektrode gibt zu hohe Werte). 3. *Silbercarbonat* ca. $1{\cdot}25 \times 10^{-4}$ g-Atom im Liter (aus der Kette Ag | Ag_2CO_3, 0,1-n. $^1/_2Na_2CO_3$ | N-Elektroden; die Löslichkeit in NH_3 läſst keine sichere Berechnung zu). AgCSN und Ag_2CO_3 sind in gleich starkem NH_3 im selben Verhältnis l. wie in reinem W., obwohl das eine Salz ein binärer, das andere ein ternärer Elektrolyt ist. 4. *Silberchromat:* Löslichkeit und Bestimmungsmethode wie beim Oxyd, aber weniger sicher. 5. *Silberborat* ($AgBO_2$) ca. 6×10^{-2}; aus der Hydrolyse des Salzes; dabei ist das nicht hydrolysierte Salz und das eine Spaltungsprod. (Ag_2O) Bodenkörper und die Konz. der abgespaltenen HNO_3 konstant. Die Kette Ag | $AgBO_2$, 0,1-n. $^1/_2$ $Na_2B_4O_7$ | N-Elektrode läſst keine sichere Berechnung zu.

Ordnet man die Ag-Salze nach absteigender Löslichkeit, so ist die Reihenfolge der Anionen ähnlich wie bei anderen Schwermetallen. (Zusammenstellung CL. IMMERWAHR, Z. f. Elektrochemie **7**. 482; C. **1901**. I. 769.) Die relativ groſsen Löslichkeiten der fettsauren Salze und das Nichtauftreten von Komplexbildung sprechen dafür, daſs die Affinität der Fettsäureanionen trotz der geringen Dissociation der SS. beträchtlich ist. (Z. f. physik. Ch. **46**. 1—12. [Juli 1903.] Breslau. Phys.-Chem.-Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

F. P. Treadwell und **C. v. Girsewald**, *Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung.* Es handelt sich darum, festzustellen, welches Komplexsalz in der Lsg. vorhanden ist und die Fällung verhindert. Von derartigen Salzen kam $[Cu_2(CN)_3H_2O]K$, weiſse, monokline, swl. Schuppen, in Betracht, allein dies wird durch H_2S schon in festem Zustande sofort zers. Auch das Salz $[Cu_2(CN)_4]K_2$, farblose Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen enthält das Cu kaum als $[Cu_2(CN)_4]$-Ion, da es fest und in Lsg. durch H_2S momentan zers. wird. $[Cu_2(CN)_6]K_4$ ist noch nicht in festem Zustande erhalten worden, deswegen sollte seine Existenz in Lsg. nachgewiesen werden. Bei Titrationen von $CuSO_4$-Lsgg. mit KCN, bis zum Verschwinden des erst entstehenden Nd. wurde das Verhältnis von Cu : KCN ermittelt zu 2 : 6,316, was sehr nahe der Formel $2CuSO_4 + 6KCN = [Cu(CN)_4]K_2 + K_2SO_4 + (CN)_2$ entspricht. War aber NH_3 zugegen, so war das Verhältnis Cu : KCN = 2 : 7 entsprecheud der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 7KCN + 2NH_3 + H_2O = [Cu(CN)_3]^{K_2}_{NH_4} + 2K_2SO_4 + NH_4CNO.$$

H_2S erzeugt in solchen Lsgg. erst nach halbstündigem Einleiten Spuren von Cuprosulfid, die durch wenig KCN vollständig verhindert werden. Schliefslich

mufste noch das ll. Salz $[Cu(CN)_3]K_6$ in Betracht gezogen werden. Seine wss., stark verd. Lsg. wird durch H_2S zum Teil gefällt, bis das Verhältnis des noch in Lsg. vorhandenen Cu zum Gesamtcyankalium den Wert $Cu_2(CN)_2 : KCN = 1 : 6$ pro Liter erreicht. Da das Salz in konz. Lsg. durch H_2S keine, in verd. eine geringe Zers. erleidet, so folgt, dafs es allmählich KCN abspaltet. Seine Komplexität wird durch kryoskopische Beetst. erwiesen, aus denen noch hervorgeht, dafs auch das Ion $[Cu_2(CN)_6]$ durch H_2S nicht zers. wird. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 92—100. 2/1. 1904. [20/11. 1903.] Zürich. Chem.-anal. Lab. des eidgen. Polyt.) MEUSSER.

Marcel Delépine, *Oxydationswärme des Molybdäns.* Vf. hat die Oxydationswärme des Mo in analoger Weise wie die des Wolframs (C. r. des l'Acad. des sciences **129**. 600; C. **99**. II. 989) durch Verbrennung von metallischem Mo zu MoO_3 bestimmt und die Werte Mo (fest) + 3 O (Gas) = MoO_3 (fest) = +166,14 Kal. bei konst. Vol., bezw. +167 Kal. bei konst. Druck gefunden. MoO_2 liefs sich nicht verbrennen. Diese Werte sind niedriger als die des Wolframs, jedoch zeigt die Schwerverbrennlichkeit des MoO_2, dafs die Oxydationsstufen des Mo ungleicher sind, als die des Wolframs. Wahrscheinlich sind die Werte für den Übergang des Mo in MoO_2 und des W in WO_2 nicht weit voneinander entfernt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1166—67. 20/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

G. Bodländer und **W. Eberlein**, *Über die Zusammensetzung der in Lösung existierenden Silberverbindungen des Methyl- und Äthylamins.* Nach Verss. von WUTH an solchen Verbb. wäre der Quotient aus den Dissociationskonstanten für $AgCl : AgBr = k_2 : k_3 = 1{,}14$, nach THIEL = 290, etwa 250 mal so grofs, während entsprechend der Theorie die von BODLÄNDER u. FITTIG bestimmten Löslichkeiten von AgCl und AgBr in NH_3 dasselbe Verhältnis wie für reines W. ergeben hatten. Wegen dieser Abweichung haben die Vff. die Löslichkeiten von AgCl und AgBr in wss. Methylamin- und Äthylaminlsgg. neu bestimmt. Hierbei ergab sich, dafs die Messungen von WUTH durchaus falsch und für AgCl in Methylamin die folgenden sind:

	Base, gesamt	D = AgCl	B = Gesamtbase-2	α-Dissociation	$\frac{D\alpha}{B}$
(Konzentration in Mol.)	1,017	0,0387	0,940	0,90	0,0371
" " "	0,508	0,0178	0,472	0,93	0,0347
" " "	0,203	0,0068	0,189	0,95	0,0342
" " "	0,102	0,0036	0,095	0,96	0,0364
" " "	0,051	0,0016	0,048	0,97	0,0324

Nach der letzten Spalte ist die gel. Menge AgCl der freien Base, nach WUTH sollte sie der 4. Wurzel proportional, sein. Indessen läfst sich hieraus noch kein Schlufs auf die Formel ziehen, dafür müssen Messungen der Konzentrationsketten Aufschlufs geben und diese führen zu dem Resultat, dafs die gel. Moleküle die Formel AgB_2Cl haben, dafs aber eine gewisse Menge AgB_3Cl beigement ist. Bei gleichen Konzentrationen der freien Base ist das Verhältnis der Löslichkeiten von AgCl : AgBr in Methylamin 14,4 : 1, für Äthylamin 13,9 : 1. In NH_3 und W. dagegen 17,4 : 1. In jenen müfste es dasselbe sein, wenn nicht noch Moleküle $Ag(CH_3NH_2)_2Cl(Br)$ vorhanden wären. Hinsichtlich der Berechnung sei auf das Original verwiesen. Die Beständigkeit der Komplexe ist: $[Ag(CH_3 \cdot NH_2)_2] : [(Ag) \cdot$

$(CH_3 \cdot NH_2)^2] = 6{,}2 \cdot 10^6$; $[Ag(C_2H_5 \cdot NH_2)_2] : [(Ag) \cdot (C_2H_5 \cdot NH_2)^2] = 2{,}1 \cdot 10^7$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3945—51. 12/12. [3/11.] 1903. Braunschweig. Elektr. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Marcel Delépine, *Basicität der α-Aminonitrile.* Vf. hat die Abnahme der Basicität des Methyl- und Äthylamins durch den Austausch eines H-Atoms gegen CN in α-Stellung studiert. Es ergab sich, daſs das Äthylderivat eine gröſsere Neutralisationswärme besitzt als das Methylderivat, und daſs die Substitution des H durch CN diese Werte um etwa 10 Kal. herabsetzt. Die Basicität dieser Amine wird also durch die Substitution stark verringert, jedoch ist die Basicität der Aminonitrile immer noch gröſser, als die der aromatischen Amine und Chinoline. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1196—98. 20/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

W. J. Pope u. **S. J. Peachey**, *Darstellung der Tetraalkylderivate des Stannimethans.* Die Darst. gemischter Tetraalkylstannimethane durch Behandlung eines Trialkylstannimethyljodids mit Zinkalkyl ist schwer auszuführen, da Nebenrkk. auftreten, welche die Ausbeute stark beeinträchtigen. Es zeigte sich nun, daſs die nach der GRIGNARDschen Methode zu gewinnenden Magnesiumalkyljodide, -bromide und -chloride mit Stannichlorid oder Mono-, Di- und Trialkylstannimethanhalogenderivaten heftig reagieren und die entsprechenden *Tetraalkylstannimethane* liefern. Nach Behandlung des Prod. mit W. wird das Tetraalkylderivat leicht durch fraktionierte Dest. der äth. Lsg. in reinem Zustande abgeschieden.

Tetraäthylstannimethan, $Sn(C_2H_5)_4$, wird erhalten, wenn man Stannichlorid (1 Mol.), in PAe. gel., zu einer äth. Lsg. von Magnesiumäthylbromid (4,5 Mol.) hinzugibt, mit verd. Essigsäure auswäscht und die äth. Lsg. destilliert; es hat Kp_{758}. 180—181°. — *Dimethyldiäthylstannimethan*, $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, entsteht sowohl bei Einw. von Magnesiummethyjodid auf Diäthylstannimethylenchlorid, -bromid oder -jodid, wie auch bei Einw. von Magnesiumäthylbromid auf Dimethylstannimethylenchlorid, -bromid oder -jodid in äth. Lsg.; es stellt eine farblose Fl. dar und ist identisch mit dem nach der FRANKLANDschen Methode zu erhaltenden Prod. — *Trimethyläthylstannimethan*, $Sn(CH_3)_3(C_2H_5)$, wird erhalten bei Behandlung von Trimethylstannimethylbromid oder -jodid mit der berechneten Menge Magnesiumäthylbromid in äth. Lösung; es hat Kp_{758}. 107—108°. — *Trimethylpropylstannimethan*, $Sn(CH_3)_3(C_3H_7)$, aus Magnesiumpropylbromid oder -jodid und Trimethylstannimethylbromid, bildet eine farblose Fl. vom Kp_{764}. 129°; *Triäthylpropylstannimethan*, $Sn(C_2H_5)_3(C_3H_7)$, aus Triäthylstannimethylbromid, hat Kp_{764}. 195°. — *Dimethyläthylpropylstannimethan*, $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)$, aus Magnesiumpropylbromid oder -jodid und Dimethyläthylstannimethylbromid, hat Kp_{763}. 153°; *Methyläthyldipropylstannimethan*, $Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)_2$, aus Methyläthylstannimethylenjodid und Magnesiumpropylbromid, ist eine farblose Fl. vom Kp_{758}. 183—184°. — *Tetraphenylstannimethan*, $Sn(C_6H_5)_4$, wird zweckmäſsig aus Stannichlorid u. Magnesiumphenylbromid bereitet. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 290—91. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

Marcel Delépine, *Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Aldehydammoniak und Äthylidenimin.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. S. 157). Nachzutragen ist folgendes: Das *Iminopropionitril* bildet sich entgegen der Angabe von PASSAVANT bei der Einwirkung der HCN auf Aldehydammoniak sofort neben α-Aminopropionitril und nicht erst durch Abspaltung von NH_3 aus letzterem, denn diese Abspaltung geht, wie diesbezügliche Verss. des Vf. ergeben haben, nur relativ langsam vor sich. — Zur Isolierung des *α-Aminopropionitrils* suspendiert man Aldehydammoniak oder Äthylidenimin in absolutem A., kühlt auf 8—10° ab, versetzt mit einem geringen Überschuſs von HCN und säuert mit alkoh. H_2SO_4 (1 Tl. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ + 2 Vol. 96—100%ig. A.) in Ggw. von Lakmus an. Das sich ab-

scheidende Ammoniumsulfat filtriert man ab und säuert das Filtrat weiter an, bis es Methylorange gegenüber sauer reagiert, wobei das Sulfat des α-Aminopropionitrils kristallinisch ausfällt. Die Mutterlauge enthält das Iminopropionitril. Das α-Aminopropionitril destilliert selbst im Vakuum nicht unzers.

Destilliert man das Reaktionsprod. der Einw. von HCN auf Äthylidenimin unter 20 mm Druck, so erhält man neben Cyanammonium, Amino- und Iminopropionitril Äthylidenamino- und Äthyliden-bis-aminopropionitril. *Äthylidenaminopropionitril*, $C_5H_9N_3 = CH_3 \cdot CH : N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$, farblose, bewegliche Fl. von alkal. Geruch, Kp. 152° fast ohne Zers., $Kp_{35} \cdot 65°$, $D^0_4 \cdot 0{,}9085$, $D^{18}_4 \cdot 0{,}8984$, mischbar mit A., Ä., Bzl., Chlf. etc., spaltet in wss. Lsg. rasch Aldehyd ab. Verbindet sich unter Wärmeentw. mit HCN zu Iminopropionitril. Spaltet sich in alkoh. Lsg. auf Zusatz von alkoh. H_2SO_4 in Aminopropionitrilsulfat und Acetal. — *Äthyliden-bis-aminopropionitril*, $C_8H_{14}N_4 = CH_3 \cdot CH[NH \cdot CH(CH_3)CN]_2$, farblose Kristalle, F. 74—75°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ä., Geruch etwas an den des Äthylidenimins erinnernd. Wird in wss. Lsg. in Aldehyd und Aminopropionitril, in Eg.-Lsg., sowie bei der Dest. unter n. Druck in Äthylidenamino- u. Aminopropionitril, und bei längerer Aufbewahrung im Rohr in Äthylidenimin und Iminopropionitril gespalten. HCN reagiert auf das Äthyliden-bis-aminopropionitril in wss. oder äth. Lsg. energisch unter B. von Amino- u. Iminopropionitril. Verhält sich alkoh. H_2SO_4 gegenüber wie das Äthylidenaminopropionitril. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1178—90. 20/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf einige Imine.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. S. 157). Nachzutragen ist folgendes. Vf. hat im Anschluſs an seine l. c. angeführte Arbeit die Einw. von HCN auf *Methylenmethylimin* $(CH_3 \cdot N : CH_2)_3$, *Äthylidenäthylimin*, $CH_3 \cdot CH : N \cdot C_2H_5$, *Äthylidenisoamylimin*, $CH_3 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$ und *Methylenaminoacetonitril*, $(CH_2 : N \cdot CH_2 \cdot CN)_3$ studiert und zunächst konstatiert, daſs der polymere Zustand der Imine bei niedriger Temperatur nicht notwendig in Beziehung zur B. der Iminonitrile steht, daſs vielmehr die polymerisierten Moleküle häufig wie die einfachen reagieren. — Bei der Einw. von HCN auf Methylenmethylimin, anfangs unter Eiskühlung, entsteht neben $CH_3NH_2 \cdot HCN$ und dem Iminodinitril, $CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CN)_2$, in einer Menge von 88% *Methylaminoacetonitril*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$; Sulfat, klinorhombische Kristalle, färbt sich bei 160°, schm. aber bei 210° noch nicht, ll. in W., wl. in A., liefert bei der Verseifung mittels $Ba(OH)_2$ *Sarkosin*. *1,3-Dimethylthiohydantoin*, $C_5H_8ON_2S$, durch Einwirkung von Methylsulfocarbimid auf die äth. Lsg. des Methylaminoacetonitrils und Kochen des entstehenden, öligen Harnstoffes mit verd. HCl und A., abgeschrägte Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 94,5°, zl. in sd. W., ll. in A., Bzl., Chlf. und Ä. *Methylcyanmethylphenylharnstoff*, $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, aus Methylaminoacetonitril und Phenylisocyanat, Blättchen, F. 83°, geht beim Kochen mit verd. HCl und A. in *1-Phenyl-3-methylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, weiſse Nadeln, F. 109,5°, ll. in A., zl. in sd. W., über.

Das Sulfat des durch Einw. von HCN auf Äthylidenäthylimin entstehenden Aminonitrils lieſs sich durch alkoh. H_2SO_4 nicht in kristallinischer Form abscheiden; durch Verseifung mittels $Ba(OH)_2$ entstand die *Äthylaminopropionsäure* (DUVILLIER, Ann. Chim. Phys. [6] **7**. 428), $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot C_2H_5$. — Das Sulfat des aus HCN und Äthylidenisoamylimin entstehenden Aminonitrils, $(C_8H_{16}N_2)_2H_2SO_4$, kristallisiert auf Zusatz von Ä., sll. in W. und A., unl. in Ä. — Das Methylenaminoacetonitril reagiert mit HCN in der Kälte nicht; es kann also nicht die einfache Formel $CH : N \cdot CH_2 \cdot CN$ (CURTIUS und JAY) besitzen, sondern muſs ein Dimeres dieser Formel sein, wie bereits KLAGES angegeben hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1198—1202. 20/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **G. Guérin**, *Über Undecanal.* Das Undecanal wurde durch gelinde Oxydation der Oxylaurinsäure gewonnen, und zwar durch Erhitzen von 10 g dieser S. mit 10 g PbO_2 und 10 g verd. H_2SO_4 (1+30) im sd. Kochsalzbade und Überdestillieren des Reaktionsprod. mittels Wasserdampf: $C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot COOH + O = CO_2 + H_2O + C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CHO$. Ein Teil des Aldehyds wurde als Polymeres, $(C_{11}H_{22}O)_3$ erhalten; F. 46—47°, Kp_{18}. 125°, ll. in Bzl., swl. in Eg., in reinem Zustande nahezu geruchlos, depolymerisiert sich etwas oberhalb seines Kp., um sich gleichzeitig unter Austritt von W. zu kondensieren. *Undecanal*, $C_{11}H_{22}O = C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CHO$, Kp_{18}. 116—117°, F. —4°, D^{23}_4 0,8251, n^{23}_D = 1,4322, Geruch charakteristisch, nachhaltig, geht an der Luft in Undecylsäure über, polymerisiert sich leicht, und zwar augenblicklich auf Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4, verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit, sondern polymerisiert sich bei der Einw. des letzteren. *Deci-β-naphtylcinchoninsäure*, $C_{24}H_{29}O_2N$, aus äquimolekularen Mengen Undecanal, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in alkoh. Lsg., Kristalle aus sd. Holzgeist. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{25}ON_3$, Nadeln aus verd. Holzgeist, F. 103°. *Diundecylidenazin*, $C_{22}H_{44}N_2 = C_{10}H_{21}CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_{21}$, Kristalle aus Holzgeist, F. 57°, ll. in PAe. *Oxim*, $C_{11}H_{23}ON$, Nadeln aus verd. Holzgeist, F. 72°. Durch Einw. von Zinkstaub und Eg. geht das Undecanal in *Undecanol*, $C_{10}H_{21}CH_2OH$, Kp_{20}. 146°, F. 11°, D^{23}_4 0,8334, n^{23}_D = 1,4392, Geruch angenehm, über. Gleichzeitig entsteht durch Austritt von 1 Mol. W. aus 2 Mol. Aldehyd und Hydierung des gebildeten ungesättigten Aldehyds ein *Kondensationsprod.* $C_{33}H_{66}O = C_{21}H_{43}CH_2OH$, Kristalle aus PAe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1202—8. 20/12. 1903. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

L. Maquenne, *Untersuchungen über das Isoglucosamin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1216—18. 20/12. 1903. — C. **1903**. II. 1237).

DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **G. Guérin**, *Über das Undecyläthylketon.* Das Undecyläthylketon, $C_{14}H_{28}O = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot C_2H_5$, wurde nach dem von BLAISE angegebenen Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1217; C. **1902**. I. 299) durch Einw. von Laurinsäurenitril (80 g) auf Äthylmagnesiumjodid (26,8 g Mg, 156 g C_2H_5J) in Ggw. von Ä. dargestellt. Ausbeute 80%. Kristalle aus Holzgeist, F. 34°, Kp_{16}. 152°. *Oxim*, $C_{14}H_{29}ON$, Kristalle aus Holzgeist, F. 40°. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{29}ON_3$, Kristalle aus Holzgeist, F. 92°. *Laurinsäureamid*, $C_{11}H_{23}CONH_2$, Kristalle aus Holzgeist, F. 98—99°. *Laurinsäurenitril*, $C_{11}H_{23}CN$, aus dem Amid und P_2O_5, F. +4°, Kp_{100}. 198°, Geruch charakteristisch, nachhaltend. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1208—11. 20/12. 1903. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **G. Guérin**, *Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Methylundecylketonoxim.* Um zu erfahren, ob das Undecylmethylketonoxim in 2 stereoisomeren Formen existiert, haben Vff. dieses Oxim durch PCl_5 der BECKMANNschen Umlagerung unterworfen, indem sie eine Lsg. von 10 g des Oxims in 40 g Ä. eine Stunde lang mit 20 g PCl_5 am Rückflußkühler erhitzten. Sie erhielten beim Zersetzen des Reaktionsprod. mit W. Undecylacetamid und Undecylmethylketon und beim Verseifen des Rohprod. neben letzterem Keton, F. 28°, Undecylamin und Essigsäure, aber keine Laurinsäure und kein Methylamin. Es ergibt sich hieraus, daß das Undecylmethylketonoxim nur durch eine der beiden möglichen stereoisomeren Formeln repräsentiert wird, und daß sich die molekulare Umwandlung nur in dem einen Sinne: $C_{11}H_{23}\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 = C_{11}H_{23}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ vollzieht. *Undecylacetamid*, $C_{11}H_{23}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, Nadeln aus PAe., F. 47—48°. — In Bezug auf die *Umlagerung der Ketoxime* folgert Vf. aus Vorstehendem, daß diese Umlagerung um so schwieriger vor sich geht, je höher das Molekulargewicht des Oxims ist. Bei den acyklischen a. Ketoximen entsteht, wenn der Unterschied der Alkyl-

gruppen des Ketons ein grofser ist, nur ein einziges Amid, dessen Säureradikal von dem kohlenstoffärmeren Alkylradikal gebildet wird. Unterscheiden sich die Alkylgruppen des acyklischen a. Ketons in ihrer Kohlenstoffzahl nur wenig, so entsteht ein Gemisch beider möglichen Amide, und zwar wird das eine Amid das andere um so weniger überwiegen, je geringer der Unterschied der Alkylgruppen im Ketonmolekül ist. Bei den cyklischen Ketoximen ist der Einfluſs des Gewichts der Radikale weniger grofs; hier ist es vielmehr die stereochemische Konstitution, welche den Gang der Umlagerung bestimmt. — Das Umlagerungsmittel ist übrigens von grofsem Einfluſs auf die Umlagerung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1211—16. 20/12. 1903. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Haller und **G. Blanc**, *Über neue Synthesen, ausgeführt mit Hilfe von Molekülen, welche die Methylengruppe in Verbindung mit einem oder zwei negativen Radikalen enthalten. Einwirkung von Epichlorhydrin auf Acetylacetonnatrium.* Läſst man Epichlorhydrin auf Acetylacetonnatrium, dargestellt aus Natriumäthylat und dem Diketon, bei Wasserbadtemperatur einwirken, so erhält man neben NaCl und Essigäther ein Prod., welches sich durch fraktionierte Dest. unter 10 mm Druck in eine Fraktion vom Kp. 50—100° und eine solche vom Kp. 100—160° zerlegen lieſs. Während aus der letzteren Fraktion eine bestimmte Verb. durch weiteres Fraktionieren nicht isoliert werden konnte, lieferte die Fraktion vom Kp_{10}. 50—100° in einer Ausbeute von 30% einen *Körper* $C_6H_{10}O_2$, farblose, bewegliche Fl. von eigenartigem, angenehmem Geruch, Kp_8. 70°, Kp_{15}. 81—82°, D^4_{14}. 0,988, n_D^{14} =1,447, ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Die Rk. zwischen Acetylaceton und Epichlorhydrin verläuft zunächst wie folgt:

$$(CH_3CO)_2CHNa + CH_2Cl\cdot\overbrace{CH\cdot CH_2\cdot O} + H_2O + C_2H_5OH =$$
$$NaCl + CH_3COOC_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH.$$

Die Verb. $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH$, die auch in der tautomeren Form gedacht werden kann, verliert sodann W.:

$$CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CHOH\cdot CH_2OH = H_2O + (CH_2)\overbrace{C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2OH)\cdot O}$$
$$\text{oder } (CH_2)\overbrace{C:CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot O}.$$

Die Verb. $C_6H_{10}O_2$ wird durch SS. und Alkalien äuſserst leicht verharzt. NH_3 bildet langsam eine nicht kristallisierende, wasserl. Verb., ebenso führt die Einw. von Phenylisocyanat nicht zu einer kristallinischen Verb. Durch Einw. von Acetylchlorid in Ggw. von Pyridin entsteht eine geringe Menge des *Acetats* $C_6H_9OCOCH_3$, farblose Fl., Kp. 190—195°, unl. in W., und durch Einw. von Na und Jodmethyl in Ggw. von Ä. ebenfalls in sehr geringer Menge eine *Verbindung* von der Zus. $C_7H_{14}O_2$, Öl von sehr kräftigem, an Cineol erinnerndem Geruch, Kp. 160—170°, unl. in W. Die Zus. $C_7H_{14}O_2$ des letzteren Körpers zeigt also, daſs während der Einw. des Na eine Auflösung der Doppelbindung eingetreten ist, doch gelang die Darstellung des gesättigten A. $C_6H_{12}O_2$ nicht, ebensowenig führte die Oxydation mittels $KMnO_4$ zu einer gut definierten Verb. — Überläſst man den A. $C_6H_{10}O_2$ sich selbst, so verwandelt er sich im Laufe einiger Monate, rascher in Ggw. einer Spur Alkali, in das isomere *Keton*, Fl., Kp_{15}. 70—75°, unl. in W., von sehr kräftigem Geruch, welches mit Semicarbazid 2 Kondensationsprodd. liefert, und zwar in verd. Lsg. das *Semicarbazon*, $C_7H_{11}ON_3$, weiſse Nadeln, F. 116°, zl. in W., und in konz. Lsg. ein Semicarbazon vom F. 280° unter Zers., kleine, in allen Lösungsmitteln nahezu unl. Prismen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1203—5. [28/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

E. Groschuff, *Über das saure Ammoniumformiat, Studien über die Löslichkeit der Salze XII.* Da es REIK (Monatshefte f. Chemie **23**. 1033; C. **1903**. I. 386)

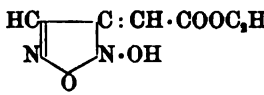
nicht gelungen war, ein saures Ammoniumformiat darzustellen, so bezweifelte er auch die Existenz desselben. Vf. vermutete auf Grund seiner Erfahrungen mit Kalium- und Natriumverbb. dennoch, daſs REIK nicht richtig beobachtet hatte, und fand seine Vermutung auch durch den Versuch bestätigt. Eine äquimolekulare Lsg. von neutralem NH_4CO_2H in HCO_2H erstarrt in Eis zu einer festen weiſsen M. von der Zus. 57,8 HCO_2NH_4 und 42,2 HCO_2H. Aus etwas säurereichen Lösungen scheidet sich das Biformiat in dünnen sechsseitigen Tafeln ab. Beim Erwärmen des Salzes wird das Thermometer bei 23° stationär unter Eintritt der Umwandlung:

$$[100\ \text{Mol. } HCO_2NH_4 \cdot HCO_2H] \rightleftharpoons [17{,}5\ \text{Mol. } HCO_2NH_4] + (100\ \text{Mol. } HCO_2H + 82{,}5\ \text{Mol. } HCO_2NH_4).$$

Bei 30° verschwindet das ausgeschiedene Neutralsalz. Die Existenz des sauren Salzes hat Vf. durch Löslichkeitsbestst. weiterhin gestützt. F. von HCO_2NH_4 ist 116°. Den Zersetzungspunkt des sauren Salzes ermittelte Vf. indirekt nach der thermometrischen Methode, indem er zu dem Salze W. aus einer Bürette zufliefsen lieſs u. unter Umrühren die Temperatur feststellte, bei der gerade eine klare Lsg. entstand. So erhielt er zwei Kurven, eine für das unzersetzte saure und eine für das neutrale Salz. Diese schneiden sich bei etwa 9—10°. Zwischen 9 u. 23° befindet sich das Salz im Umwandlungsintervall. Von dem neutralen Salz werden bei 20° 58,9 HCO_2NH_4 in 100 wss. Lsg. gefunden. Hydrate wurden nicht beobachtet. An der Kurventafel sieht man, daſs die Löslichkeiten des neutralen und sauren Salzes mit wechselnder Temperatur zunehmen. F., Umwandlungspunkt, Zersetzungspunkt liegen beim Ammoniumsalz tiefer als beim K-Salz. Die Löslichkeit des neutralen Ammoniumformiats in W. nimmt mit dem Gehalt an Ameisensäure zu. Daher schlieſst Vf., daſs in der Lsg. auf Zusatz dieser S. Komplex-B. erfolgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4351—57. 29/12. [21/11.] 1903. Charlottenburg. Phys.-tech. Reichsanstalt.) MEUSSER.

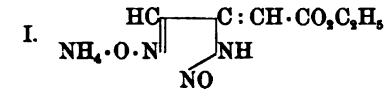
Hans und **Astrid Euler**, *Über die Einwirkung von Amylnitrit auf β-Aminocrotonsäureester*. Bei Verss. zur Aufklärung der Frage, wie sich der Komplex $>CH \cdot NH_2$ bei der Diazotierung verhält, stellten die Vff. fest, daſs sich auch bei dieser Rk. GABRIELS „*Vinylamin*“, $CH_2 : CH \cdot NH_2$, der Auffassung von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2036; **34**. 3544; C. **99**. II. 365; **1901**. II. 1257) entsprechend, als *Äthylenimin*, $CH_2 \langle NH \rangle CH_2$, erweist. — Der *β-Aminocrotonsäureester*, $CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot COOC_2H_5$, wird von N_2O_3 in wss. Lsg. unter Abspaltung der NH_2-Gruppe zerstört, gibt aber mit Amylnitrit in Ä. (vgl. auch das folgende Ref.) eine Verb. $C_6H_{12}O_4N_4$, in welcher das NH_4-Salz des *γ-Isonitroso-β-nitrosaminocrotonsäureesters*, $NH_4 \cdot O \cdot N : CH \cdot C(NH \cdot NO) : CH \cdot COOC_2H_5$ oder $NH_4 \cdot O \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NO) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, vorliegen dürfte. Dieses Salz gibt die LIEBERMANNsche Rk. und spaltet mit verd. SS. leicht N_2O_3 ab; da es aber andererseits explosiv ist und bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Stickstoff entwickelt, so kann es auch an Stelle der Gruppe $\cdot NH \cdot NO$ den tautomeren Diazokomplex $\cdot N : N \cdot OH$ enthalten. — Das zur B. des NH_4-Salzes erforderliche Ammoniak entstammt dem *β*-Aminocrotonsäureester, da gleichzeitig Amylalkohol als Reaktionsprod. auftritt. — Die dem NH_4-Salz zu Grunde liegende S., ein bräunliches Öl, war nicht zu reinigen, da sie sich in Lsg. rasch zers. — NH_4-Salz, $C_6H_{12}O_4N_4$. Glänzende Schuppen aus A.; F. 170° unter Zers.; zl. in k. W., viel schwerer in A., unl. in Ä., Lg.; K_{18}. (in wss. Lsg.) = 0,0037. — Saures K-Salz, $C_6H_8O_4N_3K + H_2O$, bei der Einw. von $KMnO_4$ auf das NH_4-Salz entstehend; bei 233° explodierende Nadeln; wird bei 90° wasserfrei; all. in W., wl. in A. — Das in sd. W. wl., in A. unl. Zinksalz, $(C_6H_8O_4N_3)_2Zn$, bildet sich als Zwischenprod. bei der Reduktion des NH_4-Salzes mit Zinkstaub + Eg. zu

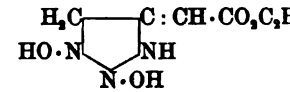
der im zweitfolgenden Ref. beschriebenen S. $C_6H_{11}O_4N_3$. — Da in der dem NH_4-Salz entsprechenden S., wie die Existenz der beiden folgenden Salze beweist, zwei Atome H durch Metall ersetzbar sind, kann die a priori sehr plausible Formel $CH_3 \cdot C(:N \cdot NO) \cdot C(:N \cdot O \cdot NH_4) \cdot CO_2C_2H_5$ für das NH_4-Salz kaum in Betracht kommen. — Dikaliumsalz, $C_6H_7O_4N_3K_2$, durch Erwärmen der wss. Lsg. des NH_4-Salzes mit 2 Mol.-Gew. Kali erhalten; verfilzte, bei 232° explodierende Nadeln; sll. in W., unl. in A. — Ba-Salz, $C_6H_7O_4N_3Ba$. Kristallin., bräunliches, unl. Pulver. — Salpetrige S. wirkt auf die erwärmte wss. Lsg. des NH_4-Salzes unter B. von *γ-Nitrosoacetessigester*, $HO \cdot N : CH \cdot C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$, ein, der vielleicht mit dem „*syn-α-Isonitrosoacetessigester*“, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot COOC_2H_5$, von JOVITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2683; C. **95**. II. 1122) identisch ist. — Äußerst zerfließliche Tafeln; F. ca. 50°; reagiert schwach sauer; gibt mit konz. KOH ein gelbes alkalil. Öl; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. nicht. — Läßt man rauchenden HBr auf das bei 170° schm. NH_4-Salz einwirken, so entsteht unter Entw. nitröser Gase und B. von NH_3 in geringer Menge eine *Verbindung* $C_6H_8O_4N_2$, der vielleicht die nebenstehende Formel zukommt. Nadeln; F. 90°; ll. in A., Ä.; unl. in W.; aus der gelben alkal. Lsg. fällt Kupfersulfat eine grüne Gallerte; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. nicht; gibt bei der Einw. h. konz. HNO_3 keine nitrösen Gase ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4246—53. 29/12. [25/11.] 1903. Stockholm. Högskola.) STELZNER.



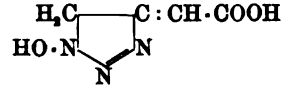
Hans u. Astrid Euler, *Nachtrag zu unserer Arbeit über die Einwirkung von Amylnitrit auf β-Aminocrotonsäureester*. (Vgl. das voranstehende Ref.). Auf Veranlassung von KNOEVENAGEL hat W. STRECKER bereits 1900 (Dissert., Heidelberg) das Verhalten des *β-Aminocrotonsäureesters* gegen *Äthylnitrit* untersucht u. hierbei ebenfalls das bei 170° schm. NH_4-Salz erhalten; die Ausbeute an letzterem ist bei Ggw. von überschüssigem NH_3 besser als bei der Arbeitsweise der Vff., bei welcher sie nur 25—30% des angewandten Aminoesters beträgt. — Ferner hat STRECKER mittels HNO_2 eine bei 89—90° schm. *Verb.* $C_6H_{10}O_4N_2$ erhalten; diese ist zweifellos identisch mit der $C_6H_8O_4N_2$ formulierten, mittels HBr gewonnenen Substanz der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4366. 29/12. [8/12.] 1903. Stockholm. Högskola.) STELZNER.

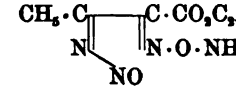
Hans u. Astrid Euler, *Über die Bildung hydrierter Osotriazole*. Das in den beiden voranstehenden Reff. mehrfach erwähnte NH_4-Salz (I.) des *γ-Isonitroso-β-nitrosaminocrotonsäureesters* geht bei der Reduktion mit Zinkstaub + Essigsäure in das *4-Carbäthoxymethylen-1,2-dioxytriazolidin* („*Dioxytriazolidinessigester*“) (II.) über,





aus welchem sich bei der Einw. konz. HCl unter Druck das *4-Carboxymethylen-1-oxy-4,5-triazolin* („*Oxytriazolinessigsäure*“) (III.) bildet. (Besitzt das NH_4-Salz an Stelle von I. die Formel IV., so ergeben sich für die Osotriazolderivate die Formeln V. und VI.) — Zur Darst. des Esters II. (V.) verreibt man 5 g NH_4-Salz mit 17 g





Zinkstaub + W. zum Brei, fügt unter Kühlung 4 ccm Eg. + 4 ccm W. hinzu, erwärmt nach Ablauf der lebhaften Rk. 1 Stde., verdampft zur Trockne u. erhitzt weiter, bis die anfangs zähe M. fest geworden ist. Durch Zerlegen der Zinksalze

verschiedene komplexe Verb. von Ag, Hg, Cu, Zn, Au zusammengestellt. Man sieht, daſs einige, ähnlich den verschiedenen Hydraten eines Salzes, in mehrfacher Weise den Neutralteil anlagern können, meist in Abhängigkeit von der Konzentration desselben in der Lsg. So existiert $K_2Ag_2J_4$, K_2AgJ_3, K_2AgJ_4. Die Beständigkeit solcher Verb. ist um so gröſser, je weniger Einzelionen von ihr vorhanden sind; sie läſst sich wiedergeben als Quotient aus der Konzentration D der Komplexionen u. dem Prod. der Konzentration des Einzelionen in der Potenz, die sich nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt. Solche Werte finden sich in der 3. Spalte der Originaltabelle. Die Beständigkeit ist einigermaſsen umgekehrt proportional der Elektroaffinität (Z. f. anorg. Ch. **20**. 453; C. **99**. II. 84). Wenn auch EULER mit Recht einige Fälle hervorhebt, die sich nicht ohne weiteres den Anschauungen des Vfs. unterordnen, so sind sie doch nur vereinzelte Ausnahmen, denen zahlreiche, die Annahme stützende Fälle gegenüberstehen. Dazu ist noch, worauf schon früher hingewiesen wurde, der Einfluſs der Verwandtschaft von Atom zu Atom zu berücksichtigen, der sich vorläufig noch nicht übersehen läſst u. gerade bei den Kohlenstoffverbb. von groſser Bedeutung erscheint. An der Berechnung der Löslichkeit des Jodsilbers in Natriumthiosulfatlsgg. u. des Gleichgewichts von komplexem Zinkcyanid u. Zinkat mit Cy' u. OH' zeigt Vf. die Wichtigkeit der Kenntnis der Komplexzerfallkonstanten für die analytische u. technische Chemie. Wenn es sich aber darum handelt, unter welchen Umständen komplexe Verbb. gebildet werden oder aus solchem Metalle niedergeschlagen werden, dann muſs auch die elektromotorische Kraft bekannt sein, die bei der Auflösung der Metalle zu komplexen Salzen gewonnen oder bei der Abscheidung gebraucht wird, u. die von der Natur des Metalles, des komplexen Salzes u. der Menge der freien Metallionen in den betreffenden Lsgg. bedingt wird. Solche Spannungen wurden gegen eine $^1/_{10}$-n. Kalomelelektrode gemessen und sind auf die Wasserstoffelektrode berechnet in einer zweiten Tabelle des Originals mitgeteilt. Beim Gleichgewicht findet Neubildung und Zerfall von Komplexen ohne Änderung der freien Energie statt. Hat man aber Lsgg. gröſserer oder geringerer Konzentration, so kann man beide für sich so verdünnen oder konzentrieren, daſs die dem Gleichgewicht mit den Komplexen entsprechende Konzentration der Einzelionen entsteht. Die dabei abgegebene oder zuzuführende Arbeit kann nach der Formel $4{,}582\ T \lg p_1 : p_2$ in Kal. berechnet werden. Bringt man die zum Gleichgewicht verd. Lsgg. zusammen, so erfolgt die Komplex-B. ohne Arbeitsgewinn. Ist aber die Konzentration des Komplexes nur klein, so muſs Arbeit geleistet werden, damit die normale erreicht wird. Die algebraische Summe der Arbeiten ergibt die bei der B. aus den Ionen gewonnene. Diese ist verschieden nach den Anfangskonzentrationen. Deswegen ist in der vierten Spalte der I. Tabelle im Original die Bildungsenergie der Komplexe aus den Ionen durch zwei Glieder wiedergegeben, von denen das erste sich auf normale Verhältnisse, das zweite die Korrektur für davon verschiedene Lsgg. darstellt. Zur Best. der freien Energie bei Auflösung u. Abscheidung eines Metalls in Berührung mit solchen Lsgg. benutzt man am besten die Formeln für die elektromotorischen Kräfte, die in der zweiten Spalte u. in Kal. in der dritten der II. Tabelle wiedergegeben sind. Die Anwendbarkeit geht aus folgendem Beispiel hervor: Bei Auflösung von Gold in KCN werden gewonnen: $Au + 2CN' = Au(CN)_2' + 14210 - 1340 \log [Au(CN)_2] : [CN]^2$ Kal. Die Abscheidung des Hg verbraucht: $Hg + 4CN' = Hg(CN)_4'' + 17860 - 1340 \log [Hg(CN)_4] : [CN]^4$ Kal. Daraus folgt $2Au + Hg(CN)_4'' = Hg + 2Au(CN)_2 + 28420 - 17860 - 1340 \log [Au(CN)_2']^2 : [Hg(CN)_4]$. Die Rk. wird zum Stillstand kommen, wenn $28420 - 17860 = 10560 = 1340 \log [Au(CN')_2]^2 : [Hg(CN)_4]$ Kal. d. h. $[Au(CN)_2]^2 : [Hg(CN)_4] = 7 \cdot 6 \cdot 10^7$, in Worten, wenn praktisch alles Hg gefällt ist. Durch Anwendung solcher ergochemischer Umsetzungsgleichungen werden die Gleichgewichte u. Grenzen chemischer Rk. mathematisch

scharf bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3933—45. 12/12. [3/11.] 1903. Braunschweig. Elektroch. Lab. d. Tech. Hochsch.) MEUSSER.

P. Lebeau, *Dissociation der Alkalicarbonate.* Vf. hat seine früheren mit Lithiumcarbonat angestellten Vers. (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1256; C. **1903**. II. 93) auf die Carbonate des Na, K, Rb, Cs ausgedehnt. — 1. Na_2CO_3. Die Dissociation beginnt im Vakuum bei 700° und wird bei 1000° recht merklich. Wird die Temperatur auf 1200° gesteigert und wieder herabgesetzt, so erhält man nicht genau den früheren Dissociationsdruck wieder; die Ursache hierfür liegt in der teilweisen Verb. des Na_2O mit der Wandsubstanz des Porzellangefäßes, seiner Löslichkeit in dem geschmolzenen Carbonat und anderen Komplikationen. Nimmt man zu jedem Vers. frisches Salz, so erhält man annähernd übereinstimmende Zahlen, die also von den wirklichen Grenzdrucken jedenfalls nicht weit entfernt sind. — 2. K_2CO_3 (s. Tabelle). — 3. Rb_2CO_3. Völlig reines Salz wurde auf langwierigem, im Original näher beschriebenem Wege hergestellt. Bei 1000° ist der Dissociationsvorgang rascher als für die Carbonate des K und Na. — 4. Cs_2CO_3. Das Salz wurde durch Auflösung in sd. A. gereinigt. Die Dissociation ist schon bei 600° merklich u. nähert sich in ihrer Stärke der des Li-Carbonats. Bei 1000° lassen sich alle angeführten Carbonate (d. h. richtiger die durch Dissociation entstandenen Oxyde) verflüchtigen. Einige gemessene Dissociationsdrucke sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Na_2CO_3	700°	880°	1010°	1100	1200°	K_2CO_3	810°	970°	1000°	1090°
	1	10	14	21	41 mm		1	9	12	17 mm
Cs_2CO_3	610°	860°	930°	1050°	1130°	1180°	Rb_2CO_3	740°	900°	1080°
	2	8	32	63	121	157 mm		2	10	33 mm

Ein Vergleich der Zahlen zeigt, daß bei Li, Na die Stärke der Dissociation mit steigendem Atomgewicht abnimmt, während sie in der Reihe K, Rb, Cs wächst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1255—57. [28/12.* 1903.].) MITTASCH.

E. Baud, *Verbindungen von Aluminiumchlorid und -fluorid.* Die Arbeit bildet im wesentlichen eine zusammenfassende Darst. von (hauptsächlich thermochemischen) Forschungsergebnissen, über die bereits früher berichtet worden ist (s. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1319; **132**. 134. 690; **133**. 869; **134**. 1429; **135**. 1103. 1337; C. **1900**. II. 30; **1901**. I. 437. 876; **1902**. I. 15; II. 249; **1903**. I. 277. 354). Die einzelnen Kapitel betreffen die Verbb. des $AlCl_3$ mit verschiedenen Gasen (NH_3, H_2S, SO_2, C_2H_2), mit Alkali- und verschiedenen anderen Chloriden, ferner AlF_3 und die Kryolithe, sowie die Oxychloride des Al. — Von Einzelheiten ist nachzutragen: Die Verbindung $Al_2Cl_6,2SO_2$ wurde bei gewöhnlicher Temperatur, sowie mit fl. SO_2 und durch Sublimation von $AlCl_3$ in SO_2 erhalten; im ersteren Falle erfolgt die Rk. sehr langsam. Sirupartige klare M., die bei 80° 1 SO_2 unter B. von Al_2Cl_6,SO_2 verliert; letztere Verb. destilliert bei 200°, wobei gleichzeitig SCl_4 und die Verb. Al_2Cl_6,SCl_4 entsteht. $Al_2Cl_{6fest} + 2SO_{2gasf.} = Al_2Cl_6,2SO_{2fest} + 28{,}93$ Kal.; die Bindung des ersten SO_2 entwickelt 18,33, die des zweiten 10,60 Kal. Die Temperatur, bei welcher die Dissociationsspannung des ersten SO_2 1 Atmosphäre erreicht, wird aus der Beziehung $Q/T = 30$ in Übereinstimmung mit dem Vers. zu 80° berechnet.

Verbindung $Al_2Cl_6,2AgCl$, von gleichem Typus wie gewisse Verbb. mit Alkalichloriden, entsteht bei Erhitzung auf 260°, wenig beständig. — Verbindung $2Al_2Cl_6 \cdot 3CaCl_2$, entsprechend dem hohen F. des $CaCl_2$ (723°) schwierig herzustellen; eigener F. unter 300°. Analog $2Al_2Cl_6 \cdot 3SrCl_2$. — Ba gibt ein Doppelsalz $Al_2Cl_6,BaCl_2$; F. 290°, blättrige M. Bei Erhitzung auf 500° erhält man die zweite

Verb. $2Al_2Cl_6 \cdot 3BaCl_2$, die bei dieser Temperatur aber schon merkliche Dissociationsspannung hat. — Verbindung $2AlCl_3 \cdot 3ZnCl_2$, F. 200°, pastöse, durchscheinende M., wenig beständig. — Zum Schluſs gibt Vf. eine Übersicht über die neu hergestellten Verbb.: 1. $Al_2Cl_6 \cdot 2^1/_2 NH_3$; $Al_2Cl_6, 6NH_3$; $Al_2Cl_6, 10NH_3$; $Al_2Cl_6, 18NH_3$; Al_2Cl_6, H_2S; $Al_2Cl_6, 2H_2S$; Al_2Cl_6, SO_2; $Al_2Cl_6, 12C_2H_2$. 2. $Al_2Cl_6, 2NH_4Cl$; Al_2Cl_6, 3NaCl oder KCl; $Al_2Cl_6, 6NaCl$ oder KCl, sowie die obigen Doppelsalze. In einer Tabelle werden die gemessenen Bildungswärmen zusammengestellt. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 8—71. Jan.) MITTASCH.

R. Abegg und **A. J. Cox**, *Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silbersalze.* Die Vff. bestimmen nach verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden die Löslichkeit einiger anorganischer swl. Ag-Salze bei 25° und stellen in einer Tabelle die besten neueren Löslichkeitsbestimmungen von swl. Ag-Salzen zusammen. Die Vff. finden folgende Ionenlöslichkeiten: 1. *Silberrhodanid* $1{,}25 \times 10^{-6}$ g-Atom im Liter (aus der Löslichkeit in NH_3 nach BODLÄNDER und FITTIG [Z. f. physik. Ch. **39**. 597; C. **1902**. I. 556]); 2. *Silberoxyd* $1{\cdot}8 \times 10^{-4}$ g-Atom im Liter (nach derselben Methode; die Kette Ag | Ag_2O, $Ba(OH)_2$-Lsg. | OSTWALDsche N-Elektrode gibt zu hohe Werte). 3. *Silbercarbonat* ca. $1{\cdot}25 \times 10^{-4}$ g-Atom im Liter (aus der Kette Ag | Ag_2CO_3, 0,1-n. $^1/_2 Na_2CO_3$ | N-Elektroden; die Löslichkeit in NH_3 läſst keine sichere Berechnung zu). AgCSN und Ag_2CO_3 sind in gleich starkem NH_3 im selben Verhältnis 1. wie in reinem W., obwohl das eine Salz ein binärer, das andere ein ternärer Elektrolyt ist. 4. *Silberchromat:* Löslichkeit und Bestimmungsmethode wie beim Oxyd, aber weniger sicher. 5. *Silberborat* ($AgBO_2$) ca. 6×10^{-2}; aus der Hydrolyse des Salzes; dabei ist das nicht hydrolysierte Salz und das eine Spaltungsprod. (Ag_2O) Bodenkörper und die Konz. der abgespaltenen HNO_3 konstant. Die Kette Ag | $AgBO_2$, 0,1-n. $^1/_2$ $Na_2B_4O_7$ | N-Elektrode läſst keine sichere Berechnung zu.

Ordnet man die Ag-Salze nach absteigender Löslichkeit, so ist die Reihenfolge der Anionen ähnlich wie bei anderen Schwermetallen. (Zusammenstellung CL. IMMERWAHR, Z. f. Elektrochemie **7**. 482; C. **1901**. I. 769.) Die relativ groſsen Löslichkeiten der fettsauren Salze und das Nichtauftreten von Komplexbildung sprechen dafür, daſs die Affinität der Fettsäureanionen trotz der geringen Dissociation der SS. beträchtlich ist. (Z. f. physik. Ch. **46**. 1—12. [Juli 1903.] Breslau. Phys.-Chem.-Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

F. P. Treadwell und **C. v. Girsewald**, *Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung.* Es handelt sich darum, festzustellen, welches Komplexsalz in der Lsg. vorhanden ist und die Fällung verhindert. Von derartigen Salzen kam $[Cu_2(CN)_2H_2O]K$, weiſse, monokline, swl. Schuppen, in Betracht, allein dies wird durch H_2S schon in festem Zustande sofort zers. Auch das Salz $[Cu_2(CN)_4]K_2$, farblose Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen enthält das Cu kaum als $[Cu_2(CN)_4]$-Ion, da es fest und in Lsg. durch H_2S momentan zers. wird. $[Cu_2(CN)_6]K_4$ ist noch nicht in festem Zustande erhalten worden, deswegen sollte seine Existenz in Lsg. nachgewiesen werden. Bei Titrationen von $CuSO_4$-Lagg. mit KCN, bis zum Verschwinden des erst entstehenden Nd. wurde das Verhältnis von Cu : KCN ermittelt zu 2 : 6,316, was sehr nahe der Formel $2CuSO_4 + 6KCN = [Cu(CN)_4]K_2 + K_2SO_4 + (CN)_2$ entspricht. War aber NH_3 zugegen, so war das Verhältnis Cu : KCN = 2 : 7 entsprechend der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 7KCN + 2NH_3 + H_2O = [Cu(CN)_6]^{K_3}_{NH_4} + 2K_2SO_4 + NH_4CNO.$$

H_2S erzeugt in solchen Lagg. erst nach halbstündigem Einleiten Spuren von Cuprosulfid, die durch wenig KCN vollständig verhindert werden. Schlieſslich

bei manchen Chloriden, so leitet das gel. Salz nicht. Ähnlich verhalten sich organ. Elektrolyte. Viele Substanzen zersetzen das Nickelkohlenoxyd (S, J, $AgNO_3$, $PtCl_4$). Kampfer ist ll., A. zwl. und leitet ein wenig in der Lsg. (Maximum ca. 1×10^{-6}). Es bilden sich zwei Schichten. Die obere A.-reiche Schicht leitet besser als der reine A. (3×10^{-6} u. 2×10^{-6} für den A.). Der Mangel an Ionisationsvermögen beim Nickelkohlenoxyd steht in Übereinstimmung mit der kleinen Dielektrizitätskonstante (2,2), der geringen Eigenleitfähigkeit und dem kleinen Associationsfaktor (0,88) (Ramsay und Shields). (Z. f. physik. Ch. **46**. 37—42. Leipzig. Phys.-chem. Institut.) W. A. Roth-Berlin.

J. A. Müller, *Über die relative Beständigkeit des Carbonylferrocyankaliums gegenüber den Oxydationsmitteln.* Das Carbonylferrocyankalium ist Oxydationsmitteln gegenüber weit beständiger, als das Ferrocyankalium u. in manchen Fällen, wo das letztere sofort zur Ferriverb. oxydiert wird (Persulfat, $KMnO_4$, HNO_3, Ozon), bleibt das Carbonylferrocyankalium völlig oder doch nahezu völlig unverändert. Kaliumpersulfat, HNO_3 (D. 1,33), u. Ozon reagieren, letzteres weder in neutraler, noch in saurer Fl., bei gewöhnlicher Temperatur auf das Carbonylferrocyankalium. $KMnO_4$ greift letzteres in neutraler Lsg. in der Kälte kaum an, in saurer Lsg. tritt dagegen eine lebhafte, komplexe Rk. unter Entw. von HCN ein. — Das Carbonylferrocyankalium scheint daher zur B. einer dem Ferricyankalium analogen Ferriverb. nicht befähigt zu sein, eine Schlufsfolgerung, die durch die Ergebnisse der folgenden Arbeit bestätigt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1158—61. 20/12. 1903.) Düsterb.

J. A. Müller, *Über die Carbonylferricyanide.* Früheren Beobachtungen des Vfs. zufolge (C. r. d. l'Acad des sciences **104**. 995; C. **87**. 1220) färbt sich eine wss. Carbonylferrocyankaliumlsg. bei der Behandlung mit Chlor unter CO_2-Entw. gelbbraun und liefert bei der darauffolgenden Reduktion mittels Na-Amalgam ein Gemisch von Ferro- und Carbonylferrocyanid. Aus den erhaltenen Resultaten folgerte Vf., dafs ein dem Ferricyanid analoges Carbonylferricyanid existiert. — Seine Unterss. über die Existenz des Carbonylferricyanids wieder aufnehmend, konstatierte Vf. zunächst, dafs die CO_2-Entw. bei der Einw. des Chlors auf die Carbonylferrocyanidlsg. durch eine sekundäre Rk. verursacht wird u. nahezu vermieden werden kann, wenn man die Chlorierung sehr rasch (in 40 Sekunden) ausführt. Während unter den gleichen Bedingungen das Kaliumferrocyanid völlig in Ferricyanid verwandelt wird, scheint sich beim Carbonylferrocyanid zunächst ein Additionsprod., das Chlorcarbonylferrocyankalium, $K_3FeClCOCy_5$, zu bilden, welches indessen sehr unbeständig ist und sich auf Zusatz von Kupfernitrat unter Abspaltung seines Chlors wieder zers. — Bei längerer Einw. des Chlors auf eine wss. Carbonylferrocyankaliumlsg. bildet sich unter CO_2-Entw. eine gröfsere Menge von Ferricyankalium, vor allem in alkal. Lsg. Die Umwandlung des Carbonylferrocyanids in Ferricyanid ohne Entw. von HCN läfst sich am einfachsten durch die Gleichung:

$$12K_3FeCOCy_5 + 18Cl_2 + 15K_2CO_3 = Fe_2O_3 + 16K_3FeCy_6 + 27CO_2 + 36KCl$$

zum Ausdruck bringen; wahrscheinlich beteiligen sich aber das Kaliumhypochlorit und die unterchlorige S. an der Rk. — Es ergibt sich aus dem Vorstehenden, dafs das Fe des Carbonylferrocyanradikals weit weniger zum Übergang in die Ferristufe befähigt ist, als das Fe des Ferrocyanradikals, dafs ferner die Derivate des Carbonylferrocyans, welche Ferrieisen enthalten, weniger beständig sind, als die des Ferrocyans, und dafs schliefslich die Carbonylferrocyanide bei längerer Einw. der Oxydationsmittel in Ferricyanide übergehen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1161—66. 20/12. 1903.) Düsterbehn.

Louis Kahlenberg, *Elektrisches Leitvermögen von Lösungen in Sulfocyanaten*

und Senfölen. Untersucht werden Methyl-, Äthyl-, Amylsulfocyanat und Äthyl- und Allylsenföl. Die meisten anorganischen Salze sind in ihnen praktisch unl., nur $FeCl_3$, $AgNO_3$ und $HgCl_2$ lösen sich merklich, ferner wird Trichloressigsäure in allen fünf Lösungsmitteln untersucht. Die Messungen wurden nach der üblichen Methode bei 25° ausgeführt:

	Kp.	mm Druck	Eigenleitfähigkeit 25° in reziproken Ohm	Dielektrizitätskonstante	Temperatur
Methylsulfocyanat .	132,9°	757,2	$7{,}38 \times 10^{-6}$	33,3	15,5°
Äthylsulfocyanat .	141,5—143,0°	738	$4{,}8 \times 10^{-6}$	31,2	11,5°
Amylsulfocyanat (ganz rein?) . .	193,5—195,0°	739,5	$1{,}47 \times 10^{-5}$	17,1	19,5°
Äthylsenföl . . .	131,2°	733,3	$< 3{,}6 \times 10^{-7}$	22,0	15,0°
Allylsenföl. . . .	150,0°	737,8	$< 4{,}3 \times 10^{-8}$	17,3	17,6°

$FeCl_3$ und $AgNO_3$ leiten in Methylsulfocyanat besser als in der Äthylverb., ebenso die viel schlechter leitende Trichloressigsäure. Das molekulare Leitvermögen der S. ist in den Senfölen sehr gering, besonders im Allylsenföl (0,0018 für $V = 42$). Das Leitvermögen der $FeCl_3$-Lgg. ähnelt den in Methyl- und Äthylalkohol gefundenen Werten, deren Dielektrizitätskonstanten etwa von derselben Größe sind; andererseits leitet $AgNO_3$ in den Sulfocyanaten besser als in wasserfreier Blausäure, deren Dielektrizitätskonstante dreimal so groß ist, während Trichloressigsäure in Sulfocyanaten und Blausäure etwa gleich gut leitet. Die NERNST-THOMSONsche Regel versagt also eben so oft, als sie gilt. Das Verhalten der Glieder einer homologen Reihe gegen denselben gelösten Körper steht mit ihr im Einklang.

ca. 1-n. Lgg. von Trichloressigsäure in den fünf Lösungsmitteln greifen Mg oder trockenes Na_2CO_3 oder K_2CO_3 an, $CaCO_3$ oder Zn nicht. Die Lsg. in Allylsenföl hat dabei ein geringeres Leitvermögen als reinstes W., das an der Luft steht ($< 1{,}8 \times 10^{-7}$). (Z. f. physik. Ch. **46**. 64—69. [Juli 1903.] Madison. Lab. Phys.-chem. Univ. Wisconsin.) ROTH-Berlin.

R. Nietzki u. **Waldemar Zänker**, *Über ein neues Trinitrochlorbenzol.* Die Vff. haben versucht, in das von LAUBENHEIMER durch Nitrieren von m-Nitrochlorbenzol dargestellte *3,4-Dinitrochlorbenzol* eine weitere Nitrogruppe einzuführen und bedienten sich dazu eines Verf., welches einem in dem DRP. 78309 der chemischen Fabrik Griesheim beschriebenen, welches die Nitrierung von 2,4-Dinitrochlorbenzol durch ein Gemisch von anhydridhaltiger H_2SO_4 und Salpetersäuremonohydrat zum Gegenstand hat, analog ist. Eine Lösung von Dinitrochlorbenzol in gekühlter, rauchender H_2SO_4 von 40% Anhydridgehalt trägt man in ein Gemisch von Schwefelsäurehydrat und HNO_3 1,52 ein, erhitzt nach dem Aufhören der ersten Rk. einige Zeit am besten in einem Gußeisentopf auf 140—150° u. gießt nach dem Erkalten auf Eis. Das so erhaltene *Trinitrochlorbenzol*, $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, kristallisiert aus A. in gelben Blättchen; F. 116°; ll. in h. A. u. Bzl., unl. in W. Die Eigenschaften der neuen Verb. entsprechen der Konstitution, welche sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus seiner B. voraussehen läßt (Formel I.). Sie tauscht sowohl eine Nitrogruppe, wie auch sein Chloratom gegen andere Reste aus u. erweist sich durch diese Eigenschaften gewissermaßen als eine Kombination der beiden Dinitrochlorbenzole 1:2:4 und 1:3:4; dieses besitzt infolge der Orthostellung zweier Nitrogruppen eine bewegliche Nitrogruppe, jenes ein bewegliches Cl-Atom. In dem neuen Trinitrochlorbenzol ist die NO_2-Gruppe labiler als das Cl, denn ihre Austauschbarkeit gegen den Aminrest gelingt leichter, während das Cl intakt bleibt. Der Austausch des Cl-Atoms erfordert eine höhere Temperatur und energischere Einw.

mufste noch das ll. Salz $[Cu(CN)_3]K_6$ in Betracht gezogen werden. Seine wss., stark verd. Lsg. wird durch H_2S zum Teil gefällt, bis das Verhältnis des noch in Lsg. vorhandenen Cu zum Gesamtcyankalium den Wert $Cu_2(CN)_2 : KCN = 1 : 6$ pro Liter erreicht. Da das Salz in konz. Lsg. durch H_2S keine, in verd. eine geringe Zers. erleidet, so folgt, dafs es allmählich KCN abspaltet. Seine Komplexität wird durch kryoskopische Beetst. erwiesen, aus denen noch hervorgeht, dafs auch das Ion $[Cu_2(CN)_6]$ durch H_2S nicht zers. wird. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 92—100. 2/1. 1904. [20/11. 1903.] Zürich. Chem.-anal. Lab. des eidgen. Polyt.) MEUSSER.

Marcel Delépine, *Oxydationswärme des Molybdäns.* Vf. hat die Oxydationswärme des Mo in analoger Weise wie die des Wolframs (C. r. des l'Acad. des sciences **129**. 600; C. **99**. II. 989) durch Verbrennung von metallischem Mo zu MoO_3 bestimmt und die Werte Mo (fest) + 3 O (Gas) = MoO_3 (fest) = +166,14 Kal. bei konst. Vol., bezw. +167 Kal. bei konst. Druck gefunden. MoO_2 liefs sich nicht verbrennen. Diese Werte sind niedriger als die des Wolframs, jedoch zeigt die Schwerverbrennlichkeit des MoO_2, dafs die Oxydationsstufen des Mo ungleicher sind, als die des Wolframs. Wahrscheinlich sind die Werte für den Übergang des Mo in MoO_2 und des W in WO_2 nicht weit voneinander entfernt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1166—67. 20/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

G. Bodländer und **W. Eberlein**, *Über die Zusammensetzung der in Lösung existierenden Silberverbindungen des Methyl- und Äthylamins.* Nach Verss. von WUTH an solchen Verbb. wäre der Quotient aus den Dissociationskonstanten für AgCl : AgBr = $k_2 : k_3$ = 1,14, nach THIEL = 290, etwa 250 mal so grofs, während entsprechend der Theorie die von BODLÄNDER u. FITTIG bestimmten Löslichkeiten von AgCl und AgBr in NH_3 dasselbe Verhältnis wie für reines W. ergeben hatten. Wegen dieser Abweichung haben die Vff. die Löslichkeiten von AgCl und AgBr in wss. Methylamin- und Äthylaminlsgg. neu bestimmt. Hierbei ergab sich, dafs die Messungen von WUTH durchaus falsch und für AgCl in Methylamin die folgenden sind:

	Base, gesamt	D = AgCl	B = Gesamtbase-2	α-Dissociation	$\frac{D\alpha}{B}$
(Konzentration in Mol.)	1,017	0,0387	0,940	0,90	0,0371
„ „ „	0,508	0,0178	0,472	0,93	0,0347
„ „ „	0,203	0,0068	0,189	0,95	0,0342
„ „ „	0,102	0,0036	0,095	0,96	0,0364
„ „ „	0,051	0,0016	0,048	0,97	0,0324

Nach der letzten Spalte ist die gel. Menge AgCl der freien Base, nach WUTH sollte sie der 4. Wurzel proportional, sein. Indessen läfst sich hieraus noch kein Schlufs auf die Formel ziehen, dafür müssen Messungen der Konzentrationsketten Aufschlufs geben und diese führen zu dem Resultat, dafs die gel. Moleküle die Formel AgB_2Cl haben, dafs aber eine gewisse Menge AgB_3Cl beigement ist. Bei gleichen Konzentrationen der freien Base ist das Verhältnis der Löslichkeiten von AgCl : AgBr in Methylamin 14,4 : 1, für Äthylamin 13,9 : 1. In NH_3 und W. dagegen 17,4 : 1. In jenen müfste es dasselbe sein, wenn nicht noch Moleküle $Ag(CH_3NH_2)_3Cl(Br)$ vorhanden wären. Hinsichtlich der Berechnung sei auf das Original verwiesen. Die Beständigkeit der Komplexe ist: $[Ag(CH_3 \cdot NH_2)_2] : [(Ag) \cdot$

$(CH_3 \cdot NH_2)^2] = 6{,}2 \cdot 10^6$; $[Ag(C_2H_5 \cdot NH_2)_2] : [(Ag) \cdot (C_2H_5 \cdot NH_2)^2] = 2{,}1 \cdot 10^7$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3945—51. 12/12. [3/11.] 1903. Braunschweig. Elektr. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Marcel Delépine, *Basicität der α-Aminonitrile.* Vf. hat die Abnahme der Basicität des Methyl- und Äthylamins durch den Austausch eines H-Atoms gegen CN in α-Stellung studiert. Es ergab sich, daſs das Äthylderivat eine gröſsere Neutralisationswärme besitzt als das Methylderivat, und daſs die Substitution des H durch CN diese Werte um etwa 10 Kal. herabsetzt. Die Basicität dieser Amine wird also durch die Substitution stark verringert, jedoch ist die Basicität der Aminonitrile immer noch gröſser, als die der aromatischen Amine und Chinoline. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1196—98. 20/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

W. J. Pope u. **S. J. Peachey**, *Darstellung der Tetraalkylderivate des Stannimethans.* Die Darst. gemischter Tetraalkylstannimethane durch Behandlung eines Trialkylstannimethyljodids mit Zinkalkyl ist schwer auszuführen, da Nebenrkk. auftreten, welche die Ausbeute stark beeinträchtigen. Es zeigte sich nun, daſs die nach der GRIGNARDschen Methode zu gewinnenden Magnesiumalkyljodide, -bromide und -chloride mit Stannichlorid oder Mono-, Di- und Trialkylstannimethanhalogenderivaten heftig reagieren und die entsprechenden *Tetraalkylstannimethane* liefern. Nach Behandlung des Prod. mit W. wird das Tetraalkylderivat leicht durch fraktionierte Dest. der äth. Lsg. in reinem Zustande abgeschieden.

Tetraäthylstannimethan, $Sn(C_2H_5)_4$, wird erhalten, wenn man Stannichlorid (1 Mol.), in PAe. gel., zu einer äth. Lsg. von Magnesiumäthylbromid (4,5 Mol.) hinzugibt, mit verd. Essigsäure auswäscht und die äth. Lsg. destilliert; es hat Kp_{758}. 180—181°. — *Dimethyldiäthylstannimethan*, $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, entsteht sowohl bei Einw. von Magnesiummethyjodid auf Diäthylstannimethylenchlorid, -bromid oder -jodid, wie auch bei Einw. von Magnesiumäthylbromid auf Dimethylstannimethylenchlorid, -bromid oder -jodid in äth. Lsg.; es stellt eine farblose Fl. dar und ist identisch mit dem nach der FRANKLANDschen Methode zu erhaltenden Prod. — *Trimethyläthylstannimethan*, $Sn(CH_3)_3(C_2H_5)$, wird erhalten bei Behandlung von Trimethylstannimethylbromid oder -jodid mit der berechneten Menge Magnesiumäthylbromid in äth. Lösung; es hat Kp_{758}. 107—108°. — *Trimethylpropylstannimethan*, $Sn(CH_3)_3(C_3H_7)$, aus Magnesiumpropylbromid oder -jodid und Trimethylstannimethylbromid, bildet eine farblose Fl. vom Kp_{764}. 129°; *Triäthylpropylstannimethan*, $Sn(C_2H_5)_3(C_3H_7)$, aus Triäthylstannimethylbromid, hat Kp_{764}. 195°. — *Dimethyläthylpropylstannimethan*, $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)$, aus Magnesiumpropylbromid oder -jodid und Dimethyläthylstannimethylbromid, hat Kp_{762}. 153°; *Methyläthyldipropylstannimethan*, $Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)_2$, aus Methyläthylstannimethylenjodid und Magnesiumpropylbromid, ist eine farblose Fl. vom Kp_{758}. 183—184°. — *Tetraphenylstannimethan*, $Sn(C_6H_5)_4$, wird zweckmäſsig aus Stannichlorid u. Magnesiumphenylbromid bereitet. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 290—91. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

Marcel Delépine, *Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Aldehydammoniak und Äthylidenimin.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. S. 157). Nachzutragen ist folgendes: Das *Iminopropionitril* bildet sich entgegen der Angabe von PASSAVANT bei der Einwirkung der HCN auf Aldehydammoniak sofort neben α-Aminopropionitril und nicht erst durch Abspaltung von NH_3 aus letzterem, denn diese Abspaltung geht, wie diesbezügliche Verss. des Vf. ergeben haben, nur relativ langsam vor sich. — Zur Isolierung des *α-Aminopropionitrils* suspendiert man Aldehydammoniak oder Äthylidenimin in absolutem A., kühlt auf 8—10° ab, versetzt mit einem geringen Überschuſs von HCN und säuert mit alkoh. H_2SO_4 (1 Tl. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ + 2 Vol. 96—100%ig. A.) in Ggw. von Lakmus an. Das sich ab-

Auffassung von JACKSON und KOCH, daſs diese Verb. ein Dihydroxyderivat sei, trotzdem sie sich nicht in NaOH löst, konnte durch Darst. eines Monobenzoylderivates bestätigt werden.

Experimenteller Teil. *Hexabromdi-o-oxybrenzkatechinäther*, $C_{12}Br_6(OH)_2O_2$ (vgl. JACKSON und KOCH l. c.), F. 304—307°. Gibt bei gelindem Erwärmen mit C_6H_5COCl *Monobenzoxyhexabrom-o-oxybrenzkatechinäther*, $C_{12}Br_6O_2(OH)(OCOC_6H_5)$, weiſse krist. Substanz (aus Nitrobzl.), F. 316—318°, unl. in den meisten organ. Lösungsmitteln, swl. in Bzl. und Aceton, l. in Nitrobzl.

Einw. von Anilin auf Tetrabrom-o-chinon. Wird eine Lsg. von 5 g Tetrabrom-o-chinon in 100 ccm A. allmählich unter starkem Rühren mit einem k. Gemisch von 7,5 g Anilin und 100 ccm A. versetzt, so entsteht als lichtbrauner sehr voluminöser Nd. das *Additionsprod. von Anilin u. Dianilidodibrom-o-chinon*, $C_6Br_2(C_6H_5NH)_2O_2 \cdot C_6H_5NH_2$, feine blaſsgelbe Nadeln (aus Bzl.), F., bei schnellem Erhitzen, 121—124° (unter Zers.), wird durch sd. Eg., sd. W. und sd. A. zers. L. in Bzl. und Aceton; wl. in Ä. und Lg., konz. HCl. löst unter Zers. Beim Digerieren mit einem Gemisch aus 5 Teilen Bzl. und 1 Teil Lg. wird *Dianilidodibrom-o-chinon*, $C_6Br_2(C_6H_5NH)_2O_2$ gebildet, dunkelpurpurrote Nadeln (aus Bzl.), F. 160°, ll. in Bzl., Eg., Aceton; wl. in A. und Ä.; swl. in Lg. Konz. HCl ist fast ohne Einw. (Unterschied vom Anilinadditionsprod.), konz. H_2SO_4 löst mit gelblich-grüner Farbe. — *Äthylalkohol-Additionsprodukt*, $C_6Br_2(C_6H_5NH)_2O_2 \cdot C_2H_5OH$, entsteht, wenn Dianilidodibromchinon oder dessen Anilinadditionsprod. mit A. befeuchtet und mehrere Tage stehen gelassen wird. Hellgelbe Platten (aus 50° warmem Bzl.), F. 142° (unter Zers.), sll. in Aceton; l. in A., Ä., Bzl.; swl. in Lg., l. in konz. HCl. — *Methylalkohol-Additionsprodukt*, $C_6Br_2(C_6H_5NH)_2O_2 \cdot CH_3OH$, blaſsgelbe Platten, F. 144—145°. — *Dianilidobrom-p-chinonanil*, $C_6HBr(C_6H_5NH)_2ONC_6H_5$, entsteht leicht aus Tetrabrom-o-chinon, Dianilidodibrom-o-chinon und dessen Additionsprodd. bei kurzem Erwärmen der alkoh. Lgg. mit Anilin. Stark glänzende, schwarze Platten (aus Bzl. + CH_3OH), F. 173°, ll. in Bzl., Eg., Aceton; l. in AA. und Ä. Löst sich in konz. HCl mit grünlicher, in konz. H_2SO_4 mit dunkelpurpurroter Farbe (Unterschied vom Dianilidodibromchinon und dessen Derivaten). — *Dianilido-p-chinonanil*, $C_6H_2(C_6H_5NH)_2ONC_6H_5$, F. 202—203°, hält hartnäckig Verunreinigungen zurück. — Bei der Reduktion von Dianilidodibrom-o-chinon mit SO_2 in absoluter äth. Lsg. wurde eine Verb. F. 186—188° erhalten, die in Rosetten kleiner grüner Nadeln kristallisiert und sehr unbeständig ist. Beim Erwärmen und in alkoh. Lsg. wird sie dunkelrot. Wahrscheinlich liegt eine dem Chinhydron analoge Substanz von der Formel $C_6HBr(C_6H_5NH)_2O_2C_6HBr(C_6H_5NH)_2(OH)_2$ vor, die dadurch entsteht, daſs sich ein Teil des zu einem Brenzkatechin reduzierten Chinons mit nicht reduziertem Chinon vereinigt. In gewöhnlichem Ä. nimmt die Reduktion einen anderen Verlauf. Es wurde als Hauptprod. eine in langen, weiſsen Nadeln kristallisierende Verb. und in geringer Menge dunkelgefärbte Kristalle erhalten, die aus drei verschiedenen Kristallformen bestanden. Die letzteren stellen wahrscheinlich substituierte Brenzkatechine dar. Die weiſsen Nadeln schmelzen nicht unterhalb 300°, ll. in A.; wl. in W.; unl. in Ä. und Bzl. Die Verb. konnte nicht analysenrein erhalten werden. Sie zeigt die Rkk. eines Bromids.

Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther gibt mit Anilin dieselben Prodd., wie Tetrabrom-o-chinon. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **30**. 518—37. Dez. Chem. Lab. of Harvard College). ALEXANDER.

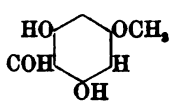
Hans Meyer, *Über Acidimetrie der Oxyaldehyde.* Vf. wendet sich gegen eine Mitteilung von ASTRUC und MURCO (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 944; C. **1901** I. 137), nach der sich auſser anderen Oxyaldehyden auch das *Piperonal* in wss. oder alkoh. Lsg. mittels Alkali glatt wie eine einbasische S. titrieren läſst. Dies-

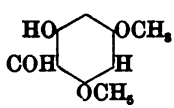
bezügliche Verss. haben ergeben, daſs das Piperonal vollkommen neutral reagiert. Daran anschlieſsend wurde das Verhalten verschiedener Oxyaldehyde gegen Alkali studiert und nachfolgende Daten erhalten.

o- und p-Oxybenzaldehyd verhalten sich bei der Titration mittels $^1/_{10}$-n. KOH in wss.-alkoh. Lsg. wie einbasische SS., während der sorgfältigst gereinigte *m-Oxybenzaldehyd* nur etwa $^1/_5$ Äquivalent Lauge zu neutralisieren imstande ist. — Die Unters. von *Protokatechualdehyd* bot besonderes Interesse, da einerseits die Wahrscheinlichkeit vorlag, daſs sich die sauren Eigenschaften des m- und p-Oxybenzaldehyds hier addieren würden, dementsprechend der Protokatechualdehyd mehr als ein Äquivalent Lauge binden muſste, während anderseits die durch Absättigen der p-ständigen Hydroxylgruppe entstehende Atomgruppierung —OK in gleicher Weise abschwächend auf die Negativität des m-ständigen Hydroxyls wirken könnte. Das Experiment hat nun tatsächlich im letzteren Sinne entschieden, indem der Protokatechualdehyd nur ein Äquivalent Base zu fixieren imstande war.

Vf. hat fernerhin konstatiert, daſs WELMANS (Pharm. Zeitung **43**. 634; C. **98**. II. 830) technischen Zwecken dienende titrimetrische Bestimmungsmethode des *Vanillins* zu korrigieren ist, da eine, wenn auch nicht bedeutende Herabsetzung der Aciditāt des p-Oxybenzaldehyds bei o-Substitution durch OCH_3 stattfindet. — Endlich ist es Vf. gelungen, beim Alkylieren des Protokatechualdehyds in alkal. Lsg. mittels Dimethylsulfat (wss. Lsg.) in bequemer Weise *Isovanillin* darzustellen. Zwecks Erzielung einer möglichst guten Ausbeute an Isovanillin ist statt eines Äquivalents Kali 1,17 Äquivalent desselben zu verwenden. (Monatshefte f. Chemie **24**. 832—39. 17/12. [9/7.] 1903. Prag. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

J. Herzig und **F. Wenzel**, *Über die Äther und Homologen des Phloroglucinaldehyds*. I. Vff. berichten zunächst in Gemeinschaft mit **E. Kerényi** über die Äther des Phoroglucinaldehyds. Während bei Einw. von A. und Salzsäure sowohl das Phloroglucin als auch die Phloroglucincarbonsäure die Alkyläther des Phloroglucins liefern, erwies sich diese Rk. beim Phloroglucinaldehyd nicht durchführbar, weil hierbei nur Kondensation und keine Alkylierung statthat. Läſst man dagegen zu einer verd. Suspension des Aldehyds in Ä. eine verd., äth. Lsg. von Diazomethan unter Eiskühlung zufliefsen, so bildet sich der *Dimethyläther des Phloroglucinaldehyds* (*2,4-Dimethylphlorotriol-5-al*) (s. Formel II.) unter heftiger Rk.; weiſse Plättchen, F. 69—70° aus Lg., 70—71° aus Bisulfitverb.; sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., CCl_4 und Eg., unl. in W. — Zwecks Darst. des *Monomethylätheraldehyds* (*2-Methylphlorotriol-5-al*), der sich durch direktes Esterifizieren des Phloroglucinaldehyds infolge zu lebhafter Rk. nicht erhalten läſst, wurde der Phloroglucinmonomethyläther (vergl. HERZIG und AIGNER, Monatshefte f. Chemie **21**. 433; C. **1900**. II. 475) nach GATTERMANNS Synthese durch Blausäure und Salzsäuregas erst in das salzsaure Imid und hierauf durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in den Monomethyläther verwandelt. Dieser Körper, dem nach der Synthese Formel I. zukommen muſs, zeigt eminente Kristallisationsfähigkeit; weiſse Nadeln von 3—4 cm Länge, Zers. bei 170°. Mittels Diazomethan erhält man aus ihm quantitativ den oben beschriebenen Diäther. — Zur Herst. des *Trimethyläthers des Phloroglucinaldehyds (2,4,6-Trimethylphlorotriol-5-al)* wurde eine methylalkoh. Lsg. des Diätheraldehyds, der mit Diazomethan nicht weiter zu methylieren ist, mit Na-Methylat u. einem Überschuſs von Jodmethyl längere Zeit unter Rückfluſs erhitzt. Der in Kali unl. Teil war der Trimethyläther, F. 118° (siehe unten).

I. 

II. 

Während GATTERMANN, vom Pyrogallol u. Oxyhydrochinonaldehyd ausgehend,

mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat glatt die entsprechenden Cumarine erhielt, entstand beim Phloroglucinaldehyd unter Acetalbildung ein Pentaacetylderivat (durchsichtige Plättchen, F. 155—156°) neben einer Triacetylverb., in der nur die Phenolhydroxyle acetyliert sind, die Aldehydgruppe aber unberührt ist (Plättchen, F. 122—123°).

II. Über Phloroglucintrimethylätheraldehyd (2,4,6-Trimethylphlorotriol-5-al) u. einige Derivate desselben von **J. Herzig, F. Wenzel** und **H. Gehringer**. Der oben erwähnte Trimethylätheraldehyd läfst sich vorteilhafter nach GATTERMANNs Aldehydsynthese aus dem leicht zugänglichen Phloroglucintrimethyläther (vergl. FRIEDLÄNDER u. SCHNELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2152; C. **97**. II. 855) gewinnen. Das aus einer Bzl.-Lsg. des Trimethyläthers mittels Chlorzink, Blausäure u. HCl primär entstehende Aldimid wird in salzsäurehaltiges W. eingetragen, wobei starkes und langes Erhitzen zu vermeiden ist. Infolge der Schwerlöslichkeit des hierbei gebildeten Aldehyds in Ä. empfiehlt es sich, die Fl. nur mit wenig Ä. durchzuschütteln, wobei hauptsächlich die Verunreinigungen in Lsg. gehen, und das Zn mit konz. Sodalsg. zu fällen. Dieser Phloroglucintrimethylätheraldehyd (F. 118°) zeigt die charakteristischen Aldehydrkk.; in W. swl., in A., Methylalkohol, Bzl., Chlf. ll. (namentlich in der Wärme), in Lg. fast unl. — *Oxim*, kleine, weifse Nadeln, F. 201—203°.

2,4,6-Trimethoxyzimtsäure entsteht durch Kondensation des Trimethylätheraldehyds mit Malonsäure und Pyridin beim Erhitzen auf dem Wasserbade; gelblichweifse Nadeln, F. 218° unter Zers., in W. und Ä. swl., in Methylalkohol ll. — *Methylester*, weifse Nadeln, F. 134—135°. — Nach CLAISEN u. PONDER (LIEBIGs Ann. **223**. 139; C. **84**. 522) wurden ferner Phloroglucintrimethyläther u. Aceton mittels alkoh. KOH kondensiert. Hierbei resultierte *2,4,6-Trimethoxyzimtsäuremethylketon = 2,4,6-Trimethoxybenzalaceton;* gelbe Schüppchen von unscharfem F.; bei 112° erweicht die M., um bei 118—120° vollständig klar zu schmelzen. — Bei Kondensation des Phloroglucintrimethylätheraldehyds mit Formaldehyd nach dem Verf. von R. BOEHM (LIEBIGs Ann. **318**. 261; C. **1901**. II. 1344) gelang es Vff., den *Methylenbis-2,4,6-trimethylphlorotriol-5-aldehyd = Methylenbisphloroglucintrimethyläther-aldehyd* zu erhalten. Kleine weifse, hygroskopische Nadeln, F. 154—155°; swl. in Methylalkohol, etwas leichter in A., ll. in Bzl. u. Xylol.

Die Oxydation des Phloroglucintrimethylätheraldehyds zur Carbonsäure konnte durch Chromsäure nicht bewirkt werden, da der Aldehyd selbst bei Wasserbadtemperatur unverändert blieb. Jedoch gelang es, die *2,4,6-Trimethylphlorotriol-5-säure = Phloroglucintrimethyläthercarbonsäure* fast quantitativ zu gewinnen, als die Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in der Kälte ausgeführt wurde. Weifse Nadeln, F. 142—144° unter Zers. — *Methylester*, F. 67—70°, identisch mit dem von TÖLK (Monatshefte f. Chemie **23**. 81; C. **1902**. I. 1099) erhaltenen Ester. — *Äthylester*, lange, dünne Nadeln, F. 77—78° (aus Lg.), sll. in A., ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Darst. dieses Esters aus dem Trimethyläther durch Kondensation mit Chlorkohlensäureäthylester und $AlCl_3$ resultierte ein Gemisch von Triäther und Ester. — Die bisher mit den beiden Carbonsäureestern angestellten Kondensationsverss. ergaben negative Resultate.

III. Die Homologen des Phloroglucinaldehyds von **J. Herzig, F. Werner** u. **E. Kerényi**. Aus den homologen Phloroglucinen sind die entsprechenden Aldehyde ebenfalls dargestellt und durch verschiedene Derivv. charakterisiert worden. Unterwirft man Methylphloroglucin in äth. Lsg. der GATTERMANNschen Synthese und erhitzt das entstandene salzsaure, bezw. schwefelsaure Aldimid nach Zusatz von etwas schwefliger S. (zur Vermeidung einer teilweisen Oxydation), so erhält man den *Methylphloroglucinaldehyd*; farblose Kristalle, aus W. mit $^1/_2$ Mol. Kristallwasser, Zers. bei 130°; kristallwasserfreie Substanz ist ll. in A., Essigäther u.

Eg., wl. in Ä. und W., unl. in Bzl., Lg. u. Chlf. — *Oxim*, schwach gelbliche Kristalle, die sich bei 140° zu zers. beginnen u. bei 170° zu schwarzer Masse geschm. sind. — Pentaacetylprodukt, weifse Blättchen, F. 144—145° (aus A.). — In analoger Weise, wie eben erwähnt, entsteht aus Dimethylphloroglucin der *Dimethylphloroglucinaldehyd*, weifse Kristalle (aus Essigäther), Zers. 190°. — *Oxim*; fast farblose Kristalle, Zers. bei 168°, unl. in Bzl., Chlf. u. Lg., ll. in Eg., Ä. u. Methylalkohol. — Pentaacetylderivat (ebenfalls unter Acetalb.), weifse Blättchen, F. 152 bis 153° (aus 50%ig. A.).

Herzig u. Wenzel erwähnen schliefslich den Tetramethylphloroglucinaldehyd, der bei Einw. von Kali und Jodmethyl auf den Mono- und Dimethylphloroglucinaldehyd entsteht. Daneben haben Vff. noch einen zweiten Körper beobachtet, der wahrscheinlich ein Kondensationsprod. des Tetramethylaldehyds ist. Genauere Daten folgen. (Monatshefte f. Chemie **24**. 857—880; 17/12. [9/7.] 1903. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) Volland.

J. J. Sudborough und **W. Roberts**, *Diorthosubstituierte Benzoesäuren. Teil V. Bildung von Salzen aus diorthosubstituierten Benzoesäuren und organischen Basen.* Einige Zeit nach Veröffentlichung von Teil IV der Unters. über diorthosubstituierte Benzoesäuren (Lloyd u. Sudborough, J. Chem. Soc. London **75**. 580; C. **99**. I. 526; II. 98) haben E. Fischer u. Windaus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 345. 1967; C. **1900**. I. 541; II. 323) gezeigt, dafs diorthosubstituierte tertiäre Basen vom Typus des Dimethylmesidins zur B. quaternärer Ammoniumsalze unfähig sind. Die Vff. haben einige mono- und disubstituierte tertiäre Amine dargestellt und gefunden, dafs diese sich mit starken diorthosubstituierten Benzoesäuren, wie z. B. s-Trinitrobenzoesäure und 2,4,6-Tribrom-3-aminobenzoesäure, zu verbinden vermögen, sich aber mit schwachen SS. wie 2,4,6-Trimethylbenzoesäure und o-Toluylsäure nicht vereinigen. — Aufser den gewöhnlichen Normalsalzen (1 Mol. S. + 1 Mol. Base) wurden von einbasischen SS. und einsäurigen Basen saure Salze erhalten, die auf 2 Mol. S. 1 Mol. Base enthalten. Viele dieser Salze lassen sich in alkoh. Lsg. durch direkte Titration mit $Ba(OH)_2$-Lsg. unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator analysieren. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 286. 31/12. [16/12.*] 1903.) Henle.

William M. Blanchard, *Die Chloride der p-Brom-o-sulfobenzoesäure und einige Derivate derselben.* In der vorliegenden Abhandlung werden im ersten Teile die Resultate der Unterss. der Chloride der p-Brom-o-sulfobenzoesäure veröffentlicht. Dieselben entsprechen den Ergebnissen, die Remsen und seine Mitarbeiter (vgl. Amer. Chem. J. **30**. 247; C. **1903**. II. 1118) bei der Unters. der Chloride der o-Sulfobenzoesäure und der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure erhalten haben, nach denen die Chloride dieser SS. als strukturisomere und nicht, wie List u. Stein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1648; C. **98**. II. 331) annehmen, als tautomere Verbb. aufzufassen sind. Das höher schmelzende der beiden Chloride der p-Brom-o-sulfobenzoesäure ist das symmetrische (I.), das niedriger schmelzende das unsymmetrische (II.).

Symmetrisches Chlorid der p-Brom-o-sulfobenzoesäure (I.) wurde analog wie das symm. Chlorid der o-Sulfobenzoesäure aus dem sauren K-Salz der p-Brom-o-sulfobenzoesäure durch Erwärmen mit PCl_5 dargestellt. Schwach gelbliche Kristallm. (aus Lg.), F. 99—100°. Das *unsymmetrische Chlorid* (II.) wurde, entsprechend der von List u. Stein (l. c.) für die Darst. des unsymm. Chlorids der o-Sulfobenzoesäure angegebenen Methode, aus dem neutralen K-Salz der p-Brom-o-sulfobenzoesäure durch 15stünd. Erhitzen mit $POCl_3$ im Rohr erhalten. F. 89—90°.

Bei der Einw. von Ammoniak auf das symm. Chlorid, sowohl bei Anwendung von konz. wie verd. NH_3, in der Wärme, wie in der Kälte, entsteht nur

p-Brombenzoesäuresulfinid, bezw. dessen NH_4-Salz (III.). Ist identisch mit der von REMSEN u. BAYLEY (Amer. Chem. J. 8. 229) zuerst dargestellten Verb. Bei der Einw. von NH_3 auf das unsymmetrische Chlorid wird neben p-Brombenzoesäuresulfinid das NH_4-Salz der p-Brom-o-cyanbenzolsulfosäure (vgl. den II. Teil) gebildet. Mit der Konz. des NH_3 steigt die Ausbeute an p-Brombenzoesäuresulfinid. Sie schwankt zwischen 26 u. 6% des angewandten Chlorids. Ob ein Teil des unsymmetrischen Chlorids durch NH_3 direkt in das Sulfinid oder zunächst in das symm. Chlorid umgewandelt wird, ist nicht bekannt.

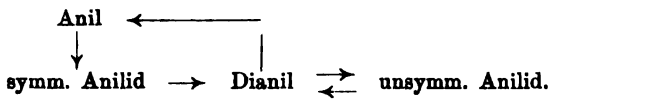
Wirkt eine wss. Emulsion von Anilin in der Kälte auf das symmetrische Chlorid ein, so werden ungefähr im gleichen Verhältnis gebildet: Das *Anil der p-Brom-o-sulfobenzoesäure* (IV.) (lange Nadeln oder lange, sehr dünne Platten, aus

I. $C_6H_3Br<^{COCl}_{SO_2Cl}$ II. $C_6H_3Br<^{CCl_2}_{SO_2}>O$ III. $C_6H_3Br<^{CO}_{SO_2}>NNH_4$ IV. $C_6H_3Br<^{CO}_{SO_2}>NC_6H_5$

A., F. 184,5°, wl. in k. u. ll. in h. A., Bzl., Chlf., Aceton, Eg.) und symmetrisches *Anilid der p-Brom-o-sulfobenzoesäure* (V.) (feine, seidenglänzende Nadeln, F., bei schnellem Erhitzen, 238—239°, wl. in h. A.; ll. in Chlf., Aceton, Bzl., Eg.). Die Kristalle des Anilids lösen sich auch in fein pulverisierter Form nur sehr schwach in verd. Alkali, das aus der alkal. Lsg. durch HCl in amorpher Form wieder ausgefällte Anilid dagegen ziemlich leicht. — Aus dem unsymmetrischen Chlorid u. Anilin wurden bei gleichen Versuchsbedingungen in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen *unsymmetrisches Anilid der p-Brom-o-sulfobenzoesäure* (VI.) und symm. Anilid erhalten. Das unsymm. Anilid — sehr kleine Nadeln, die bei 300° nicht schmelzen — ist in verd. Alkali leichter, in organ. Lösungsmitteln viel schwerer l., als das symm. Anilid. — Durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, $POCl_3$) wird sowohl das symm., wie das unsymm. Anilid in das *Dianil der p-Brom-o-sulfobenzoesäure* (VII.) übergeführt (kleine, gelbe Platten, aus Eg., F. 199—200°, ll. in A., Bzl.,

V. $C_6H_3Br<^{CONHC_6H_5}_{SO_2NHC_6H_5}$ VI. $C_6H_3Br<^{C=(NHC_6H_5)_2}_{SO_2}>O$ VII. $C_6H_3Br<^{C=NC_6H_5}_{SO_2}>NC_6H_5$

Chlf.). Beim Kochen in Eg. oder alkoh. KOH nimmt das Dianil 1 Mol. W. auf und geht in das unsymm. Anilid über, beim Kochen mit konz. HCl wird 1 Mol. Anilin abgespalten u. das Anil gebildet. Das Anil kann durch Kochen mit Anilin in das symm. Anilid übergeführt werden. Es ist demnach dem folgenden Schema entsprechend möglich, vom symm. Anilid über das Dianil zum unsymm. Anilid und von diesem über das Dianil und das Anil wieder zum symm. Anilid zu gelangen:



Verss., die Chloride direkt ineinander überzuführen, verliefen negativ. Bei mehrtägigem Erhitzen über den F. im geschlossenen Rohr blieben beide Chloride unverändert, u. ebenso konnte durch Erhitzen des symm. Chlorids mit $POCl_3$ keine Umlagerung in das unsymmetrische bewirkt werden.

II. Teil. Im zweiten Teile der Abhandlung werden die Eigenschaften und einige Derivate der p-Brom-o-cyanbenzolsulfosäure, p-Brom-o-carbaminbenzolsulfosäure und p-Brom-o-sulfaminbenzoesäure beschrieben, von denen die ersten beiden SS. aus dem unsymmetrischen, die dritte aus dem symmetrischen Chlorid erhalten werden.

p-Brom-o-cyanbenzolsulfosäure, $C_6H_3Br(CN)(SO_3H)$, entsteht als NH_4-Salz bei der

Einw. von NH_3 auf das unsymm. Chlorid. Das NH_4-Salz kann leicht in das Ba-Salz übergeführt und aus diesem durch Ausfällen des Ba die freie S. gewonnen werden. Sll. in W. Die wss. Lsg. der freien S. bleibt bei 5stünd. Kochen mit verd. HCl unverändert, die Alkalisalze werden bei 5stünd. Kochen mit verd. Alkali in die entsprechenden Salze der p-Brom-o-carbaminsulfosäure u. bei 15stünd. Kochen teilweise in die Salze der p-Brom-o-sulfobenzoesäure umgewandelt. — NH_4-Salz, $C_6H_3Br(CN)\cdot SO_3NH_4$, kleine, glänzende Platten von sehr bitterem Geschmack, sll. in W., l. in A. — K-Salz, $C_6H_3Br(CN)\cdot SO_3K + 1^1/_2H_2O$, fällt aus beim Zusatz von K_2CO_3 oder KOH zur Lsg. des NH_4-Salzes; feine, seidenglänzende, bitter schmeckende Nadeln, ll. in h., wl. in k. W. — Analog wurden erhalten das Na-Salz, $C_6H_3Br(CN)\cdot SO_3Na + 1^1/_2H_2O$, seidenglänzende Nadeln und das Ba-Salz, $[C_6H_3Br(CN)\cdot SO_3]_2Ba + 6H_2O$, glänzende, rechtwinklige Platten. — Mg-Salz, $[C_6H_3Br(CN)\cdot SO_3]_2Mg + 8^1/_2H_2O$, entsteht, wenn die Lsg. des Ba-Salzes durch die äquimolekulare Menge $MgSO_4$ ausgefällt wird. Rautenförmige Tafeln, ll. in h., wl. in k. W. Analog wurden dargestellt das Zn-Salz, $[C_6H_3Br(CN)\cdot SO_3]_2Zn + 8^1/_2H_2O$ und das Cu-Salz, $[C_6H_3Br(CN)\cdot SO_3]_2Cu + 4H_2O$, feine Nadeln oder lange, dünne Platten von zarter blauer Farbe, sll. in Wasser.

p-Brom-o-carbaminbenzolsulfosäure wurde nur in Form der Alkalisalze erhalten. — Na-Salz, $C_6H_3Br(CONH_2)\cdot SO_3Na + {}^1/_2H_2O$, warzenförmige Krusten kleiner Nadeln, sll. in W. — K-Salz, $C_6H_3Br(CONH_2)\cdot SO_3K$, kurze Nadeln. — *p-Brom-o-sulfaminbenzoesäure*, $C_6H_3Br(COOH)(SO_2NH_2)$, entsteht durch Hydrolyse des p-Brombenzoesäuresulfinids bei 5stünd. Kochen der schwach alkal. Lsg. oder bei $^3/_4$stünd. Kochen mit verd. HCl. Lange, sehr dünne, glänzende Platten, F. (unscharf) 192 bis 197°, ll. in h., wl. in k. W. Wird die S. in einem bedeckten Tiegel auf 127° erhitzt, so verliert sie Konstitutionswasser und geht teilweise in Sulfinid über, das sich am Tiegeldeckel ansetzt. Das abgespaltene W. vereinigt sich mit einem anderen Teil der S. unter B. des sauren NH_4-Salzes der p-Brom-o-sulfobenzoesäure, das am Boden des Tiegels zurückbleibt. Die freie Sulfaminsäure geht beim Kochen mit verd. HCl schnell in das saure NH_4-Salz der p-Brom-o sulfobenzoesäure über, dagegen werden die Alkalisalze auch bei 10stünd. Kochen mit verd. Alkali nicht hydrolysiert. (Verhält sich demnach umgekehrt wie die p-Brom-o-carbaminbenzolsulfosäure.) Die Salze der Sulfaminsäure sind in W. leichter l., als die freie S., beim Erhitzen über 150° gehen sie in die entsprechenden Salze des p-Brombenzoesäuresulfinids über. Ca-Salz, $[C_6H_3Br(SO_2NH_2)CO_2]_2Ca + 2H_2O$, lange Prismen mit hemiëdrischen Flächen. Sr-Salz, $(C_6H_3Br(SO_2NH_2)CO_2]_2Sr + 4H_2O$, lange, schlanke Nadeln, in W. leichter l. als das Ca-Salz. Ba-Salz, $[C_6H_3Br(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba + 2H_2O$, kurze Nadeln, ll. in h., wl. in k. W. Na-Salz, $C_6H_3Br(SO_2NH_2)CO_2Na$, kurze Nadeln, ll. in W. K-Salz, $C_6H_3Br(SO_2NH_2)CO_2K$, grofse, rechtwinklige Platten, ll. in W., aber schwerer, als das Na-Salz. Mg-Salz, $[C_6H_3Br(SO_2NH_2)CO_2]_2Mg + 3H_2O$, Büschel kurzer Nadeln. Cu-Salz, sehr feine, hellblaue Nadeln, unl. in W.

Wird p-Brombenzoesäuresulfinid mit PCl_5 im geschlossenen Rohr erhitzt, so werden *p-Brom-o-cyanbenzolsulfochlorid*, $C_6H_3Br(CN)SO_2Cl$, und *p-Brom-o-chlorbenzonitril*, $C_6H_3BrCl(CN)$, gebildet. Steigt die Temperatur nicht über 150°, so ist das Sulfochlorid das Hauptprod. Es kann vom Nitril durch Kristallisation aus Lg. getrennt werden. Weifse, geruchlose Platten (aus Lg.), F. 82°. Beim Kochen mit W. wird es leicht in p-Brom-o-cyanbenzolsulfosäure u. beim Kochen mit mäfsig verd. H_2SO_4 in p-Brom-o-sulfobenzoesäure umgewandelt. Das Nitril ist Hauptprod. beim Erhitzen auf 200° und kann durch Dest. mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch leicht isoliert werden. Feine, weifse Nadeln, F. 51—61°, ll. in Bzl., Eg., Lg. Wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr zu p-Brom-o-chlorbenzoesäure (vgl. WILLGERODT und SALZMANN, J. pr. Chem. [2] **39**. 470) verseift. (Amer. Chem. J. **30**. 485—517. Dezbr. 1903. JOHNS Hopkins Univ.) ALEXANDER.

Rud. Wegscheider u. **Leo Ritter Kuśy v. Dúbrav**, *Über Nitrophtalaldehydsäuren.* Bei Nitrierung der Phtalaldehydsäuren wurden von den vier möglichen Nitrosäuren die 5- und 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure (und zwar erstere als Hauptprod.) erhalten. Die Konstitution dieser SS., die beide isomere Methylester bilden, ließs sich durch Überführung in die zugehörigen Nitrophtalsäuren und Nitrobenzaldehyde ermitteln. Der Verlauf der Nitrierung zeigt die geringe orientierende Kraft der Aldehydgruppe und entspricht nicht den Substitutionsregeln von NÖLTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1798; C. **1876**. 805) und HOLLEMANN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 230; C. **1901**. II. 287).

I. Darstellung und Eigenschaften der Nitrophtalaldehydsäuren. Da rauchende Salpetersäure auf die in Eg. gel. Phtalaldehydsäure nur oxydierend und nicht nachweisbar nitrierend einwirkte, wurde letztere in schwefelsaurer Lsg. bei Zimmertemperatur mit KNO_3 versetzt. Eine Erwärmung beeinflußte die Ausbeute unter B. von Nebenrkk. Beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in W. ließen sich sowohl durch direkte Ausscheidung als auch nach dem Ausäthern der Filtrate u. Waschwässer in der Hauptsache die 5- neben 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure — teils als solche, teils in Form ihrer Anhydride — isolieren. Nebenbei hatte sich außer wenig Phtalsäure noch ein sirupöses Säuregemisch gebildet.

5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure (siehe beistehende Formel), zu Drusen vereinigte Blättchen, F. 159—161° (aus W.); ll. in A., Ä. und Eg., swl. in Bzl., gibt mit Phenylhydrazinchlorhydrat in wss. Lsg. einen roten Nd. — Ihr *Anhydrid* läßt sich entweder durch Einw. von H_2SO_4 oder durch Erhitzen der S. für sich auf 174° erhalten; kleine, weiße, seidenglänzende, feine Nadeln, F. 224—226° (aus Eg. oder Aceton). — Bei Oxydation der 5-Nitrosäure mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entsteht die 4-Nitrophtalsäure (F. 160—163°). — Das Ag-Salz der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure gibt beim Erhitzen auf ca. 250° (bei 12 mm Druck) unter CO_2-Abspaltung neben 4-Nitrophtalsäure den *p-Nitrobenzaldehyd* (F. 106—107)°. — *3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure*, schwach gelbe, zu Aggregaten vereinigte Nadeln, F. 156—157° (aus Chlf.). Aus W. kristallisiert diese S. mit Kristallw. (F. 80—120°). — Eine in derselben Weise wie bei der 5-Nitrosäure ausgeführte Oxydation liefert die 3-Nitrophtalsäure (F. 208°); die Abspaltung von CO_2 aus dem Ag-Salz ergab neben unverändert gebliebener Nitroaldehydsäure den o-Nitrobenzaldehyd (F. 147°). — Es ist noch nicht gelungen, das *Anhydrid* dieser S. völlig rein zu erhalten, doch liegt sein F. (248—251°?) erheblich höher als der des Anhydrids der isomeren 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure.

II. Veresterung der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure. 1. Die 5-Nitrosäure gab bei der Behandlung mit Methylalkohol neben unverändert gebliebener S. einen in NH_3 unl. Rückstand, der analog der ψ-Ester der Opiansäure (WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie **13**. 252; C. **92**. I. 938) als *Methylester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure* (siehe nebenstehende Formel) definiert wurde, Kristalle, F. 101—103° (aus Bzl.). — 2. Das Ag-Salz der 5-Nitrophtalaldehydsäure liefert, in methylalkoh. Suspension mit Jodmethyl längere Zeit zusammengebracht, einen gleichfalls in NH_3 unl. Rückstand. Aus diesem Prod. wurde mittels Bzl. und PAe. ein gegen W. ziemlich beständiger, kristallinischer Ester isoliert, dem die Formel eines wahren Carbonsäureesters zuzuschreiben ist, F. 85—86° (aus W.). — 3. Behufs Oxydation des ψ-Methylesters der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure wurde eine methylalkoh. Lsg. des Esters in sd. W. mit einer sd. $KMnO_4$-Lsg. versetzt, die vorher ausgeäthert neutrale Lsg. mit HCl angesäuert und nochmals ausgeäthert. Durch fraktionierte Kristallisation ließen sich neben 5-Nitro-2-aldehydosäure und 4-Nitrophtalsäure noch Mischfraktionen isolieren. Behandelt man letztere

mit Methylalkohol u. versetzt den nach Entfernung des Alkohols erhaltenen Rückstand bis zur alkal. Rk. mit NH_3, so erhält man neben ungel. gebliebenem ψ-Methylester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure nach dem Ansäuern mit HCl die *4-Nitrophtal-2-methylestersäure;* gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 140—142° (aus Bzl.). Hieraus ergibt sich die Konstitution der durch Veresterung der 4-Nitrophtalsäure und ihres Anhydrids bisher nur erhaltenen Estersäure vom F. 129°. Sie ist als *4-Nitrophtal-1-methylestersäure* zu bezeichnen.

III. Veresterung der 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure. 1. Diese gibt, abweichend von der isomeren S., durch einfaches Kochen mit Methylalkohol keinen Ester, wohl aber bei höherer Temperatur den durch W. verseifbaren *ψ-Methylester der 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure;* farblose, prismatische Kristalle, F. 106—108° (aus Methylalkohol). — 2. Das Ag-Salz lieferte bei Behandlung mit Jodmethyl den durch W. nicht verseifbaren wahren Carbonsäureester (F. 145—146°), der sich auch durch Sättigung einer sd. methylalkoh. Lsg. der S. mittels Salzsäuregas darstellen liefs. (Monatshefte f. Chemie **24**. 805—31. 17/12. [9/7.*] 1903. Wien. I. chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

M. Rogow, *Über Dialdehyde, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen.* (III. Mitteilung: Über p- und m-Nitrobenzaldimethyldivanillin.) Vf. hat gefunden, dafs die in seiner zweiten Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1961; C. **1902**. II. 115) beschriebenen *p-* und *m-Nitrobenzaldivanilline*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(OH)(OCH_3)(CHO)]_2$, beim Ersatz ihrer Hydroxylwasserstoffatome durch Methylgruppen in Verbb. übergehen, welche Vf. als *p-* u. *m-Nitrobenzaldimethyldivanilline* bezeichnet. Die rationelle, aber etwas schleppende Bezeichnung wäre *Nitrobenzalbisprotokatechualdehyddimethyläther.*

p-Nitrobenzaldimethyldivanillin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(OCH_3)_2(CHO)]_2$, wird erhalten bei der Behandlung von p-Nitrobenzaldivanillin mit Jodmethyl und methylalkoh. Kali auf dem Wasserbade; mikroskopische, farblose Prismen aus verd. A., F. 186 bis 188° (korr.); ll. in Aceton, Chlf., weniger in Bzl. und h. A., wl. in Lg. und Ä.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. im Dunkeln nur sehr schwach. — Tetraacetylverb. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(OC_2H_3)_2CH(OCOCH_3)_2]_2$ entsteht aus p-Nitrobenzaldimethyldivanillin und Essigsäureanhydrid bei Ggw. von konz. H_2SO_4; weifse Nadeln aus Essigester und PAe., F. 186—188° (korr.); ll. in Aceton u. Chlf., weniger in Essigester, wl. in Bzl. u. A. — *m-Nitrobenzaldimethyldivanillin*, $C_{26}H_{28}O_8N$, entsteht in analoger Weise wie die entsprechende p-Verb.; sechsseitige Prismen aus verd. A., F. 181—183°; ll. in Aceton, Chlf. u. Essigester, wl. in Bzl. und h. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. sehr unbedeutend. — *Bisphenylhydrazon*, $C_{37}H_{35}O_6N_5$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 203,5—204,5° (korr.); ll. in Aceton und Chlf., wl. in Bzl. und h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3975—78. 12/12. [23/11.] 1903. München.) HÖNIGSBERGER.

Giacomo Ciamician u. P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen.* (VII. Mitteilung.) Die Vff. teilen im Anschlusse an ihre 5. Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4128; C. **1903**. I. 160) weitere Verss. über das Verhalten ungesättigter Verbb. im Lichte mit. — Die Polymerisierung der *Zimtsäure* zu *Truxilsäure* erfolgt nur im festen Zustande und nicht in Lsg.; beim *Cumarin* hingegen vollzieht sich sowohl in Lsg. (A., Paraldehyd, Bzl.), als auch im festen Zustande die B. des sog. *Hydrodicumarins.* — Bei dem auf die Veränderung des *Stilbens* im Lichte bezüglichen Verss., handelt es sich, wie die Vff. selbst hervorheben, nicht um eine reine Lichtwirkung, sondern um eine in Ggw. von O sich abspielende, nebenhergehende Autooxydation; der Zutritt des O bei dem fraglichen Vers. war eine Folge mangelhaften Schliefsens des angewandten Exsikkators. — Der Übergang von *Maleïnsäure* in *Fumarsäure*,

der nach J. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 1080) im Lichte nur bei Ggw. von Katalysatoren, wie Br oder J erfolgt, wird nach den Verss. der Vff. auch ohne die Ggw. dieser Mittel bewirkt; die Umwandlung geht sowohl in wss. Lsg. als auch im festen Zustande vor sich.

Die Vff. haben ferner Versuche über das Verhalten der *Nitrobenzaldoxime* im Lichte gemacht. Nach der von SACHS u. KEMPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2704; **1902**. II. 636) beobachteten Umwandlung von o-Nitrobenzylidenanilin in o-Nitrosobenzanilid war es nicht unmöglich, daſs das Oxim des o-Nitrobenzaldehyds einer ähnlichen Rk. unter B. von o-Nitrosobenzhydroxamsäure erlag. In Wirklichkeit bewirkt das Licht in diesem Falle eine Rk. ohne Beteiligung der Nitrogruppe, indem einfach eine Isomerisation in der Weise stattfindet, daſs die labilere Form, das Antialdoxim von niedrigerem F. in die stabilere, das Synaldoxim von höherem F. übergeht:

$$\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)\cdot C\cdot H \\ HO\cdot N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4(NO_2)\cdot C\cdot H \\ N\cdot OH \end{matrix}$$

Die Rk., welche sich bei den drei Isomeren in gleicher Weise vollzieht, entspricht völlig der Umlagerung maleïnoider SS. in fumaroide. — *o-Nitrobenzaldoxim*, $C_7H_6O_3N_2$, aus o-Nitrobenzaldehyd nach GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 520) erhalten, schm. es bei 102—103°. Mit Bzl. (100 g auf 5 g Oxim) dem Licht ausgesetzt, geht es nach 2 Tagen in Lsg., aus der gelben Lsg. scheiden sich nach und nach (innerhalb ca. 14 Tagen) braune Nadeln ab, die nach einmaliger rascher Kristallisation aus Bzl. bei 148—150° schm. und beim längeren Erhitzen mit diesem in die Ausgangsverb. zurückverwandelt werden; es handelt sich also um das *o-Nitrobenzosynaldoxim*, $C_7H_6O_3N_2$; der niedrige F. von 136°, den GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2101) für die Verb. angibt, rührt wahrscheinlich daher, daſs das G.sche Prod. noch Antioxim in erheblicher Menge enthielt. — *p-Nitrobenzaldoxim*, nach GABRIEL dargestellt, F. 130°, liefert beim Stehen mit Bzl. im Lichte *p-Nitrobenzosynaldoxim*; gelbe Täfelchen aus PAe., F. 174° unter Verwandlung in die Antiform. — *m-Nitrobenzaldoxim*, F. 121°, direkt aus Nitrobenzaldehyd nach GABRIEL erhalten, bleibt bei der Belichtung in Bzl.-Lsg. unverändert; dagegen geht das nach der Methode von BECKMANN aus diesem Oxim erhaltene Prod. vom F. 95—100° bei der Belichtung wieder in die Ausgangsverb. (F. 121°) über; darnach scheint in diesem Falle das direkt aus Nitrobenzaldehyd erhaltene Oxim entgegen der bisherigen Annahme die Synform darzustellen; zur definitiven Lsg. dieser Frage erachten die Vff. die Anstellung weiterer Verss. für nötig.

Die Vff. erwähnen noch zu der Beobachtung betreffend den Übergang von Opiansäure in ihren Pseudoester in alkoh. Lsg. im Lichte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1581; C. **1903**. I. 1398), daſs diese Esterbildung, entsprechend einer Privatmitteilung von LIEBERMANN an die Vff., auch schon im Dunkeln erfolgt. Jedoch konnten die Vff. eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte konstatieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4266—72. 29/12. [9/12.] 1903. Bologna.) HÖNIGSBERGER.

F. Tutin und **F. S. Kipping**, *Die vier optisch isomeren l-Menthylamine und ihre Salze.* Hauptzweck dieser Unters. war, zu ermitteln, ob l-Menthylamin mit d-Bromkampfersulfosäure isomere Salze liefern würde analog denen, wie sie durch Vereinigung dieser S. mit den optisch aktiven Hydrindaminen (J. Chem. Soc. London **83**. 873; C. **1903**. I. 86; II. 504) und Methylhydrindaminen (J. Chem. Soc. London **83**. 918; C. **1903**. II. 41. 505) gewonnen worden waren. Hierzu war es in erster Linie erforderlich, ein von optischen Isomeren freies l-Menthylamin zu erhalten. Eine Unters. des durch Reduktion von l-Menthonoxim dargestellten *Menthylamins* zeigte, daſs das basische Rohprod. aus vier optisch isomeren, aktiven

Basen zusammengesetzt war; das durch Erhitzen von l-Menthon mit NH_4-Formiat bereitete Menthylamin bestand gleichfalls aus diesen vier Isomeren. Erklärt werden diese Tatsachen durch Betrachtung der optischen Konfiguration des l-Menthons, eines Ketons, welches leicht partielle Racemisierung erleidet, u. durch Betrachtung der Rkk., durch welche es in die Base übergeführt wird.

Da die vier Isomeren, um die es sich handelt, Derivate des l-Menthons (— —) u. des Iso-l-menthons (+ —) sind, so sollen sie als *l-Menthylamin*, *neo-l-Menthylamin*, *Iso-l-menthylamin* (in der Literatur d-Menthylamin) u. *Iso-neo-l-menthylamin* unterschieden werden. — l-Menthylamin verbindet sich mit d-Bromkampfersulfosäure unter B. eines Gemisches isomerer Salze. Eine dieser Verbb. kann durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus W. in reinem Zustande erhalten werden; sie hat F. ca. 226° und $[\alpha]_D$ = +43,7° in W., +48,7° in Chlf. Das isomere Salz läßt sich nicht in reinem Zustande gewinnen, aber seine Existenz geht daraus hervor, daß die leichter l. Fraktionen bei ca. 221° schm. u. $[\alpha]_D$ = +38,8° in W., +42,8° in Chlf. zeigen. — Zwecks Abscheidung der vier isomeren l-Menthylamine aus der rohen Base wurden ihre Chlorhydrate, d-Bromkampfersulfonate u. d-Kampfersulfonate fraktioniert kristallisiert, ebenso ihre Formylderivate. l-Menthylamin wird so ohne Schwierigkeit isoliert; für die Trennung der drei anderen Isomeren erwies sich die fraktionierte Kristallisation der Benzoylderivate als am geeignetsten. Nachstehende Tabelle enthält die Eigenschaften der erhaltenen Derivate; die spezifischen

	l-Base		neo-l-Base		iso-l-Base		iso-neo-l-Base	
	F.	$[\alpha]_D$	F.	$[\alpha]_D$	F.	$[\alpha]_D$	F.	$[\alpha]_D$
d-Bromkampfersulfonat . .	226°	+43,2°	70–75°?	—	166°	+65°	—	—
d-Kampfersulfonat	158°	—5,3°	188°	+11,8°	177°	+21,7°	—	—
Benzoylderivat .	156°	—61,9°	128°	—17,4°	121°	+22,7°	104°	—3,8°

Drehungen der Salze wurden in wss. Lsg., die der Benzoylderivate in Chloroformlsg. bestimmt. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 289—90. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

Carl Otto Weber, *Über das Verhalten des Kautschuks gegen Metalle.* Metalle wirken zwar direkt nicht auf *Kautschuk* ein, beeinflussen aber die Rkk., die sich zwischen dem Kautschuk und anderen Agenzien abspielen. Solche Agenzien sind zunächst der Schwefel und in zweiter Linie der Sauerstoff, die in durchaus analoger Weise auf Kautschuk unter B. von Additionsprodd. einwirken, wobei der Schwefel die unter „Vulkanisation" bekannten Veränderungen des Kautschuks hervorruft, während der Sauerstoff die zerstörenden Wirkungen veranlaßt, die sich allmählich an Kautschukwaren bemerkbar machen. Die Einw. der Metalle besteht in beiden Fällen in einer Reaktionssteigerung und ist umso energischer, je größer die Affinität des betreffenden Metalles zum Schwefel, bezw. Sauerstoff ist. Bei der Herst. von Kautschukwaren ist nur die Reaktionssteigerung der Schwefeladdition von Bedeutung, da in Kautschukartikeln an den Stellen, wo sich Kautschuk in unmittelbarem Kontakt mit Metallen befindet, der Sauerstoffzutritt in der Regel ausgeschlossen ist. Auf die Schwefeladdition wirken As, Sb, Pb, Cu, Ag am energischsten, Sn, Zn, Fe, Al in geringerem Grade, Au u. Pt gar nicht ein.

Die gegenseitige Einw. von Kautschuk, Schwefel und Metall spielt besonders dann eine Rolle, wenn es sich darum handelt, glatte Metallflächen mit einem fest haftenden Überzug von Kautschuk zu versehen. Die Haftintensität des vulkanisierten Kautschuks entspricht der Affinität des betreffenden Metalles zum Schwefel, was

wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daſs sich gewisse Metallsulfide in noch nicht näher bekannter Weise bei Vulkanisationstemperatur mit dem Kautschuk vereinigen. Da praktisch als Metallflächen, die mit Kautschuk in feste Bindung gebracht werden sollen, hauptsächlich Eisen und Stahl in Betracht kommen, empfiehlt Vf., diese mit einem festhaftenden Überzug von Sb (oder Cu) zu versehen. Dies kann leicht auf folgende Weise geschehen: Die entfetteten und bei hoher Temperatur getrockneten Metallflächen werden 2—3mal mit einer 3%igen, mit Weinsäure bis zur Klarheit versetzten $SbCl_3$-Lsg. bestrichen. Dann wird sorgfältig mit warmem W. neutral gewaschen und wieder bei hoher Temperatur getrocknet. Die Lsg. muſs bei mäſsiger Wärme u. nicht zu dick aufgetragen werden, da sonst schlecht haftende Überzüge entstehen. (Gummi-Zeitung Dresden **18**. 255—56. 25/12. 1903.) ALEXANDER.

J. C. Cain, *Halogenderivate des Diphenyls und Dioxydiphenyls.* Wie kürzlich (J. Chem. Soc. London **83**. 688; C. **1903**. I. 1414; II. 38) gezeigt wurde, liefert das Diazoniumsalz aus 3,3'-Dichlorbenzidin bei der Zers. mit W. nur geringe Mengen *3,3'-Dichlor-4,4'-dioxydiphenyl;* doch läſst sich letztgenannte Verb. durch Chlorieren von 4,4'-Dioxydiphenyl gewinnen. Es wurden ferner die folgenden Verbb. erhalten: *3,3'-Dichlordiphenyl*, $C_6H_4Cl \cdot C_6H_4Cl$, weiſse Nadeln, F. 29°, Kp. 298°; *3,4,3',4'-Tetrachlordiphenyl*, $C_6H_3Cl_2 \cdot C_6H_3Cl_2$, weiſse Nadeln, F. 172°, Kp_{25}. 230°; *4,4'-Dibrom-3,3'-dichlordiphenyl*, $C_6H_3ClBr \cdot C_6H_3ClBr$, weiſse Nadeln, F. 176—177°; *4,4'-Dijod-3,3'-dichlordiphenyl*, $C_6H_3ClJ \cdot C_6H_3ClJ$, blaſsgelbe Nadeln, F. 162°, Kp_{10}. 275°; *4,4'-Dicyan-3'3'-dichlordiphenyl*, $C_6H_3Cl(CN) \cdot C_6H_3Cl(CN)$, weiſse Nadeln, F. 152—153°; *3,3'-Dichlordiphenyl-4,4'-dicarbonsäure*, $C_6H_3Cl(CO_2H) \cdot C_6H_3Cl(CO_2H)$, weiſse Nadeln, F. 287—288°; *3-Chlor-4,4'-dioxydiphenyl*, $C_6H_3Cl(OH) \cdot C_6H_4(OH)$, weiſse Nadeln, F. 215°; *3,3',5(?)-Trichlor-4,4'-dioxydiphenyl*, $C_6H_2Cl_2(OH) \cdot C_6H_3Cl(OH)$, weiſse Nadeln, F. 179°. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 284. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

Louis Meunier, *Über die Verwendung von Magnesiumamalgam in der organischen Chemie.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1175—78. 20/12. 1903. — C. **1903**. II. 1423.) DÜSTERBEHN.

H. E. Goldthwaite, *Über substituierte Benzhydrolderivate und Bromcyanessigester.* (Auf Veranlassung von **J. U. Nef**.) I. Teil. Substituierte Benzhydrolderivate. Vf. hat die isomeren *Dibromdiphenylmethane*, $(C_6H_4Br)_2{=}CH_2$, und besonders Derivate derselben von der allgemeinen Formel $(C_6H_4Br)_2{=}CHX$ (X = Br, OH, $OCOCH_3$ etc.) untersucht. Die letzteren zeichnen sich dadurch aus, daſs sie schon bei Temperaturen von 165—300° HX abspalten. Die bei der Dissociation dieser Verbb. eintretenden Rkk. entsprechen vollkommen den Erscheinungen, die NEF (LIEBIGs Ann. **298**. 231; C. **98**. I. 181) bei der Dissociation von Benzhydrol, Benzhydroläther, Diphenylmethylbromid u. der Benzylsäure beobachtet hat.

Werden 100 g Diphenylmethan in 10 g J bei 0° tropfenweise mit 200 g Br versetzt und das Gemisch 12 Stdn. lang bei 0° erhalten, so entsteht ein Gemenge der isomeren Dibromdiphenylmethane, und zwar sind 70% desselben Para-, 27% Orthopara- und der Rest wahrscheinlich Orthoverbb. Das durch Dest. gereinigte Gemenge (Kp_{16}. 213°) kann teilweise, aber nicht vollkommen durch niedrig siedendes Lg. getrennt werden. Die Paraverb. scheidet sich kristallinisch aus, während die Isomeren als Öl zurückbleiben. Die Konstitution der Verbb. wurde durch Überführen in die entsprechenden Ketone $(C_6H_4Br)_2{-}CO$ ermittelt. — *p-Dibromdiphenylmethan*, $(C_6H_4Br)_2{=}CH_2$, weiſse Kristalle (aus Lg.), F. 64°, ll. in Ä., A., Bzl., Eg., Aceton, Essigäther, CS_2; wl. in k. Lg. Wirkt Br bei 150° auf die Verb. ein, so entsteht *p-Dibromdiphenylmethylbromid*, $(C_6H_4Br)_2{=}CHBr$, weiſse Kristalle (aus Ä. oder Lg.), F. 106—107°, ll. in A., Bzl., Chlf.; wl. in Ä. und Lg. Wird

durch konz. H_2SO_4 tiefrot gefärbt. Beim Umkristallisieren geht es teilweise, vollständiger beim Erhitzen über den F. in einem Strom trockner Luft, in *p-Dibrombenzophenon*, $(C_6H_4Br)_2{=}CO$, über. Besser, und zwar in quantitativer Ausbeute, wird das Keton durch Oxydation von p-Dibrombenzhydrol (s. später) oder von p-Dibromdiphenylmethan mittels CrO_3 in Eg. erhalten. Weiße Kristalle (aus Lg.), F. 172—173° (vgl. HOFFMANN, LIEBIGs Ann. **264**. 162; C. **91**. II. 662). Das *Oxim* wurde in zwei bestimmten Formen erhalten, und zwar in Form langer Nadeln und flacher Rhomben. Beide Modifikationen schmelzen bei 150—152° (scharf). — Die öligen Anteile des Dibromdiphenylmethangemenges wurden analog wie die p-Verb. in die entsprechenden Bromide $(C_6H_4Br)_2{=}CHBr$, diese in die Acetate $(C_6H_4Br)_2{\cdot}CHOCOCH_3$ und in die AA. $(C_6H_4Br)_2{=}CHOH$ übergeführt. Keine dieser Verbb. konnte in kristallinischer Form erhalten werden. Dagegen wurde aus dem durch Oxydation der AA. mittels CrO_3 und Eg. erhaltenen Ketongemisch neben etwas p-Dibrombenzophenon eine kristallinische Verb., F. 50—52°, isoliert, die sich als identisch mit dem von HEIDENREICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1453; C. **94**. II. 92) dargestellten *o,p-Dibrombenzophenon* erwies. — Die Ggw. von o-Dibrombenzophenon konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Wird p-Dibromdiphenylmethylbromid erhitzt, so wird HBr abgespalten, und das als Zwischenprod. entstehende Methylenderivat, $(C_6H_4Br)_2C{=}\!\!>$, polymerisiert sich bei Abwesenheit von Luft quantitativ zu *p-Tetrabromtetraphenyläthylen*, $(C_6H_4Br)_2C : C(C_6H_4Br)_2$, nadelförmige Kristalle (aus Eg.), F. 248°. Bei Ggw. von Luft werden je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen p-Dibrombenzophenon neben dem p-Tetrabromtetraphenyläthylen gebildet. Verss., die Methylenverb. zu dem entsprechenden Äthanderivat zu reduzieren oder Br-Additionsprodd. darzustellen, verliefen negativ. — Bei kurzem Erhitzen von p-Dibromdiphenylmethylbromid mit 1,5 Mol. Natriumacetat in Eg. entsteht nahezu quantitativ *p-Dibrombenzhydrolacetat*, $(C_6H_4Br)_2{=}CHOCOCH_3$, feine Nädelchen (aus Lg.), F 70—72°, sll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Gibt mit konz. H_2SO_4, wie das Bromid, tiefrote Färbung. Beim Erhitzen mit W. oder alkoh. KOH wird es zu *p-Dibrombenzhydrol*, $(C_6H_4Br)_2CHOH$, verseift. Sehr lange, weiße Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 115—116°, ll. in Ä., A., Eg.; wl. in Lg. Beim Erhitzen des p-Dibrombenzhydrols auf den Dissociationspunkt werden, analog wie beim Benzhydrol (vgl. NEF, l. c.), *p-Tetrabromtetraphenyläthan*, $(C_6H_4Br)_2CH{\cdot}CH(C_6H_4Br)_2$ (F. oberhalb 300°, unl. in Ä., A., Eg., CS_2, Essigester, Chlf., Aceton, CCl_4; l. in h. Nitrobzl.), p-Dibrombenzophenon, p-Dibromdiphenylmethan, p-Tetrabromtetraphenyläthylen u. *p-Dibrombenzhydroläther*, $(C_6H_4Br)_2CH{\cdot}O{\cdot}CH(C_6H_4Br)_2$ (radial angeordnete Kristallaggregate, F. 155—156°, ll. in Bzl. u. Chlf.; wl. in A., Ä., Lg.), gebildet. Der p-Dibrombenzhydroläther wird am besten erhalten aus p-Dibromdiphenylmethylbromid durch Erhitzen mit W. (120°, Rohr) unter Zusatz der zur Neutralisation des HBr nötigen Menge $CaCO_3$. Durch $NaOC_2H_5$ wird p-Dibromdiphenylmethylbromid sehr schnell, langsamer durch Erhitzen mit A. in *p-Dibrombenzhydroläthyläther*, $(C_6H_4Br)_2{=}CHOC_2H_5$, übergeführt. Dickes, farbloses, nicht unangenehm riechendes Öl, Kp_{16}. (im CO_2-Strom) 228°. Bei der Dest. bei Ggw. von Luft wird p-Dibrombenzophenon gebildet. Beim Erhitzen auf 300° zerfällt der p-Dibrombenzhydroläthyläther in Äthylalkohol, Äthylen (?). p-Dibrombenzophenon und p-Dibromdiphenylmethan. — Wird p-Dibrombenzhydrol mit Bzl. und konz. H_2SO_4 behandelt, so entsteht *p-Dibromtriphenylmethan*, $(C_6H_4Br)_2CHC_6H_5$, feine, weiße Nädelchen (aus A. + W.), F. 100° (scharf), Kp_{15}. 260° (ohne Zers.), sll. in organ. Lösungsmitteln.

II. Teil. Bromcyanessigester und dessen Umwandlung in di- oder trimolekulare Cyanmethylencarboxylester. NEF (l. c.) hat gezeigt, daß die Rkk. aller primären und sekundären Alkylhaloide auf einer Dissociation in

Alkyliden und HX beruhen. Gewöhnlich absorbiert der Alkylidenrest das in Freiheit gesetzte oder als solches gegenwärtige Reagens unter B. eines Additionsprod.: $RR'C\rightleftarrows + HO—C_2H_5 = RR'CHOC_2H_5$. Bei einigen substituierten Alkylhaloiden (o- u. p-Nitrobenzylchlorid, Brombenzylcyanid) dagegen tritt die B. von Additionsprodukten ganz oder teilweise zurück gegenüber der B. von Olefinderivaten: $2(C_6H_5)(CN)C\rightleftarrows = (C_6H_5)(CN)C : C(CN)(C_6H_5)$. Ein analoges Verhalten zeigt der Bromcyanessigester, $CHBr(CN)\cdot(CO_2C_2H_5)$. Dieser gibt bei Einw. von HBr abspaltenden Mitteln (Na, Natriumcyanessigester, Natriumacetessigester, Natriummalonester, Anilin) in beträchtlichen Mengen (bis 67% der Theorie) einen polymeren *Cyanmethylencarbonsäureester*, $[(CO_2C_2H_5)(CN)C\rightleftarrows]_x$ (F. 122°, wl. in k. Ä. und Lg., ll. in h. Bzl. und Chlf.). Da o- u. p-Nitrobenzylchlorid und Brombenzylcyanid Stilbenderivate liefern, ist anzunehmen, daſs die Verb. den dimolekularen Ester, also Dicyanfumarsäureester, $(CO_2R)(CN)C : C(CN)(CO_2R)$, darstellt. Dem steht entgegen, daſs Errera u. Perciabosco (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2978; C. **1900**. II. 1202), die den Ester durch Einw. von Br und J auf Natriumcyanessigester und durch Einw. von Bromcyanessigester auf Natriumcyanessigester erhalten haben, für die trimolekulare Formel stimmende Molekulargewichtszahlen gefunden haben und ihn in bekannte Trimethylentri- u. -tetracarbonsäuren überführen konnten, wonach er als Tricyantrimethylentricarbonsäureester anzusehen ist. Molekulargewichtsbestst., die Vf. nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt hat, stimmen besser mit der dimolekularen Formel überein, während Bestst. nach der Siedepunktsmethode eigentümlicherweise auch für die trimolekulare Formel zu hohe Resultate ergaben. Die Richtigkeit der Formel von Errera und Perciabosco soll durch weitere Unterss. geprüft werden, da es bisher nur in seltenen Fällen beobachtet worden ist, daſs sich Methylenderivate zu trimolekularen Verbb. polymerisieren.

Bromcyanessigester, $(CO_2C_2H_5)(CN)CHBr$, wurde dargestellt aus Cyanessigester durch allmählichen Zusatz von 1 Mol. Br bei 150°. Farbloses, etwas stechend riechendes Öl, Kp_{760}. 195—200° (unter Zers.), Kp_{18} 110—112°. Durch wss. KJ wird auch in der Kälte sofort J frei gemacht. — Bei der Einw. von Natriummalonester wird neben dem polymeren Cyanmethylencarbonsäureester in geringen Mengen auch eine Verbindung F. 45—47° erhalten, die wahrscheinlich den Ester $(CO_2C_2H_5)(CN)CH\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ darstellt. Bei der Einw. von Anilin entsteht neben dem polymeren Cyanmethylencarbonsäureester und Anilinhydrobromid in geringer Menge eine Verb. F. 57°, wahrscheinlich das Anilinderivat $(C_6H_5NH)CH\cdot(CN)(CO_2C_2H_5)$. (Amer. Chem. J. **30**. 447—70. Dez. 1903. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) Alexander.

Paul Ehrlich u. **Franz Sachs**, *Die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Brommagnesiumdimethylanilin als Vorlesungsversuch.* Die Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen nach der Grignardschen Methode aus Benzophenon einerseits und Derivaten halogenierter Amine andererseits scheiterte bisher daran, daſs es nicht gelang, die bezeichneten Halogenderivate mit Mg zur Rk. zu bringen. In einem Falle, nämlich beim *Bromdimethylanilin*, ist es den Vff. nun unter Anwendung eines Kunstgriffes gelungen, die Rk. zu verwirklichen, indem sie nämlich das Mg vor der Anwendung zur Hauptrk. in einer geeigneten Vorbehandlung aktiver machen. Ihre Vorschrift ist folgendermaſsen: Man überschichtet Mg-Pulver mit absol. Ä. und gibt Äthylbromid hinzu; die nach einigen Minuten eingetretene lebhafte Rk. unterbricht man wieder, indem man die Hauptmenge der Fl. vom Mg abgieſst; gibt man nun zu dem rückständigen Mg eine äth. Lsg. von Bromdimethylanilin hinzu und erwärmt gelinde, so tritt die mit unpräpariertem Mg ausbleibende Rk. leicht ein, und man erhält eine Lsg. von *Dimethylaminophenylmagnesiumbromid*.

Die Lsg. eignet sich zur Demonstration der Konstitution und Genese der Triphenylmethanfarbstoffe. So erhält man a) mit MICHLERschem Keton blaues *Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol* (*Methylviolett*) nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2 + Br\cdot Mg\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 > C < \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + HCl \longrightarrow [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot OH + MgClBr,$$

b) mit Benzophenon in essigsaurer Lsg. orangerotes *Dimethylamidotriphenylcarbinol*, und endlich c) mit aromatischen Säureestern Malachitgrün oder dessen Homologe. Die drei Experimente lassen als Vorlesungsverss. in anschaulicher Weise erkennen, wie das farblose Triphenylcarbinol durch successive Einführung von 3 Dimethylaminogruppen in orange, grün und blau gefärbte Verbb. übergeht, von denen nur die beiden letzten wirkliche Farbstoffe sind. Mittels des Dimethylaminophenylmagnesiumbromids lassen sich auch noch eine Reihe anderer Farbensynthesen ausführen; so erhält man mit Dimethylaminobenzaldehyd das in essigsaurer Lsg. blaue *Tetramethyldiamidobenshydrol*, mit Cocain eine grüne Lsg. etc.

Derivate des Benzophenons, bei denen die Ketogruppe Teil eines Ringes ist, wie Xanthon, Akridon oder das von SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 965; C. **1900**. I. 967) beschriebene Sulfon des MICHLERschen Ketons reagieren mit Dimethylaminophenylmagnesiumbromid entweder gar nicht oder nur sehr schwach. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4296—99. 29/12. [10/12.] 1903. Berlin. I. chem. Inst. d. Univ. und Frankfurt a. M. Inst. f. exp. Therapie.) HÖNIGSBERGER.

F. S. Kipping, *cis-π-Kampfanate des d- und l-Hydrindamins*. cis-π-Kampfansäure gibt mit d-l-Hydrindamin zwei isomere Salze vom F. 173 und 193°, die indes in wss. Lsg. dieselbe spezifische Drehung aufweisen (vgl. J. Chem. Soc. London **77**. 903; C. **1900**. II. 477). Nachdem die Spaltung der d-l-Base gelungen war (J. Chem. Soc. London **83**. 873; C. **1903**. I. 86; II. 504), wurden die cis-π-Kampfanate der d- und l-Base untersucht, einerseits um zu beweisen, dafs die früher beschriebenen Verbb. wirklich partiell racemisch sind, andererseits um festzustellen, ob eine jede der optisch aktiven Basen isomere Salze liefert. — *d-Hydrindamin-cis-π-kampfanat*, welches gewonnen wird durch Vereinigung der S. mit der aus reinem d-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonat erhältlichen Base, kristallisiert aus W. und A. in Nadeln vom F. ca. 181°; bei fraktionierter Kristallisation aus wss. A. liefern die letzten Mutterlaugen Fraktionen, die sehr undeutlich bei 170—175° schm.; $[\alpha]_D$ der verschiedenen Fraktionen dieses Salzes variierte in 2%ig. methylalkoh. Lsg. zwischen —7,8° und —17,8°. — *l-Hydrindamin-cis-π-kampfanat* wird aus der in reinem l-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonat enthaltenen Base gewonnen u. gleicht völlig dem Salz der d-Base, nur schm. die ursprüngliche Darst. undeutlich bei 186—191°; bei fraktionierter Kristallisation aus wss. A. liefert es Fraktionen vom F. 180—184°. $[\alpha]_D$ der Fraktionen dieses Salzes variierte in 2%ig. methylalkoh. Lsg. zwischen —6° und +7°. — Die Beobachtungen scheinen den Schlufs zu rechtfertigen, dafs eine jede Base zwei isomere Salze liefert, die sich bei Anwendung der d-l-Base paarweise zu den beiden partiell racemischen Verbb. vereinigen. Die gesamte bei diesen und früheren Verss. verwandte cis-π-Kampfansäure wurde gesammelt und der fraktionierten Kristallisation aus A. unterworfen; die ersten und letzten Fraktionen kristallisierten in identischen Formen, nämlich den charakteristischen hexagonalen Platten (J. Chem. Soc. London **69**. 943; C. **96**. II. 247), schmolzen bei derselben Temperatur u. hatten in alkoh. Lsg. die gleiche spezifische Drehung. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 286—87. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

G. Tattersall, *Spaltung des d-l-Methylhydrindamins*. Bei der Spaltung des *d-l-Methylhydrindamins* in seine enantiomorphen Komponenten unter Anwendung

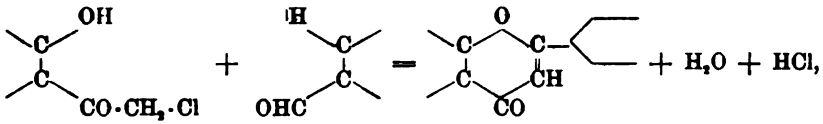
von d-Bromkampfersulfosäure (J. Chem. Soc. London **83**. 918; C. **1903**. II. 4
war die Ausbeute an Salzen der d- und l-Base stets gering, und es wurde d
der Vers. gemacht, ein befriedigenderes Verf. zur Spaltung dieser d-l-Ba
zufinden. Es zeigte sich, dafs die Verwendung von d-Weinsäure eine
ordentlich glatte Trennung der d- und l-Base ermöglichte, da das saure d-
der d-l-Base beim Umkristallisieren bei gewöhnlicher Temperatur leicht in
l-Salz zerfällt. Die wenigst l. Fraktionen enthalten das Ditartrat der d-Base
Reinigung der Basen wurde in der Weise bewirkt, dafs die ersten, hauptsä
d-Base enthaltenden und ebenso die letzten Fraktionen für sich in die d
kampfersulfonate verwandelt und schliefslich der fraktionierten Kristallisati
W. unterworfen wurden. — *d-Methylhydrindaminditartrat*, $C_{10}H_{13}N \cdot C_4H_6O_6$ +
kristallisiert aus W. in langen, glasartigen Prismen, schm. unter geringer Ze
153—155° und hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D = +33°$, $[M]_D = +99°$. — *l-Methy*
indaminditartrat, $C_{10}H_{13}N \cdot C_4H_6O_6$, kristallisiert aus W. in Aggregaten von
glasartigen Prismen, schm. unter geringer Zers. bei 197° und hat in wss
$[\alpha]_D = -5°$, $[M]_D = -14{,}8°$. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 287—88. 31/12. [1
1903.) HE

G. Tattersall, *Isomere Salze des d- und l-Methylhydrindamins mit d-
kampfersulfosäure.* Vor kurzem (J. Chem. Soc. London **83**. 918; C. **1903**. II. 4
wurde die B. isomerer Salze durch Vereinigung von d- und l-Methylhydrin
mit d-Bromkampfersulfosäure beschrieben; analoge Verss. wurden jetzt mit den
Basen und d-Chlorkampfersulfosäure angestellt. Die aus sorgfältig gerei
Material dargestellten Salze beider Basen wurden einer längere Zeit hindurch
gesetzten fraktionierten Kristallisation unterworfen; die Endfraktionen wurden
untersucht. In beiden Fällen, bei Anwendung sowohl der d- wie der l
sanken die FF. der aufeinanderfolgenden Fraktionen allmählich von den erst
zu den letzten Fraktionen, ebenso wie es bei den d-Bromkampfersulfonat
obachtet worden war; doch unterscheiden sich die Chlorkampfersulfonate vo
letzteren durch ihr optisches Verhalten. Bei Anwendung von Chlorkampfe
säure sind die spezifischen Drehungen der letzten Fraktionen höher als di
ersten Fraktionen, bei Anwendung von Bromkampfersulfosäure ist das Umge
der Fall; es gilt dies sowohl für wss. wie für chloroformische Lsgg. — *l-M
hydrindamin-d-chlorkampfersulfonat* kristallisiert in wasserfreien Nadeln; die
Fraktion schmolz bei 239° und zeigte $[\alpha]_D = +3{,}3°$ in Chlf., $+34{,}2°$ in W
letzte Fraktion hatte F. 231—233° und $[\alpha]_D = +8°$ in Chlf., $+35{,}8°$ in
d-Methylhydrindamin-d-chlorkampfersulfonat kristallisiert gleichfalls in wasser
Nadeln; seine erste Fraktion hatte F. 247° und $[\alpha]_D = +56°$ in Chlf., $+60°$
die letzte F. 225—230° und $[\alpha]_D = +63°$ in Chlf., $+63°$ in W. — Ähnliche
tate wurden mit Hydrindamin-d-chlorkampfersulfonat (KIPPING, J. Chem.
London **83**. 902; C. **1903**. II. 246. 504) erhalten, doch erwies sich in diesem
die Isolierung des höher drehenden Isomeren als unmöglich. (Proceedings
Soc. **19**. 288. 31/12. [16/12.*] 1903.) HE

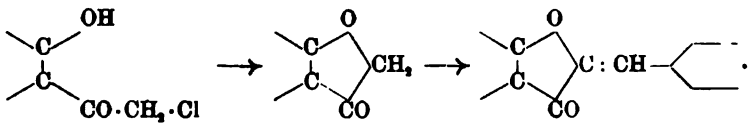
A. G. Perkin und **E. Phipps**, *Notizen über einige natürliche Farbstoffe.*
Blüten von Prunus spinosa enthalten sowohl *Quercetin* wie *Kampferol*, in
odorata und Trifolium repens wurde dagegen nur Quercetin aufgefunden. Au
japanischen Farbstoff „Fukugi" (botanischer Ursprung unbekannt) wurde ein
Farbstoff von der Zus. $C_{17}H_{12}O_6$ isoliert, dessen allgemeine Eigenschaften eine
Verwandtschaft zu Luteolin anzeigen: gelbe, prismatische Nadeln, F. 288–
Bei der Bromierung gibt er eine *Verbindung* $C_{17}H_{10}O_6Br_2$, gelbe Nadeln vom F.
beim Schm. mit kaustischem Alkali liefert er Phloroglucin und Protokatechu

— *Morintetraäthyläther*, $C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)_4$, gelbe, prismatische Nadeln vom F. 126—128°, gleicht durchaus dem entsprechenden Methylderivat und bildet die farblose Acetylverb. $C_{15}H_5O_3(OC_2H_5)_4 \cdot COCH_3$, Nadeln, F. 121—123°. *Myricetin* liefert bei der Bromierung in Ggw. von A. ein Gemisch von *Tetrabrommyricetin* und *Tetrabrommyricetinäthyläther*, $C_{15}H_5O_7Br_4 \cdot OC_2H_5$, farblose Nadeln, F. 146°. — Kryoskopische Molekulargewichtsbestst. mit dem Acetylderivat des *Hesperitins* ergaben, daſs letzterem die Formel $C_{16}H_{14}O_6$ zukommt und nicht die früher (J. Chem. Soc. London **73**. 1031; C. **99**. I. 118) angenommene Formel $C_{32}H_{28}O_{12}$. *Benzoylcurcumin*, gelbe Nadeln vom F. 176—178°, lieferte, in derselben Weise untersucht, Resultate, die übereinstimmen mit der für *Curcumin* von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 192; C. **97**. I. 477) angegebenen Formel $C_{21}H_{20}O_6$. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 284—85. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

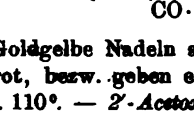
Gertrud Woker, St. v. Kostanecki u. **J. Tambor**, *Synthesen des 3,4-Dioxyflavons.* Die aus o-Oxy-ω-chloracetophenon und aromatischen Aldehyden in Ggw. schwacher Alkalien entstehenden Prodd. sind bekanntlich nicht, wie FRIEDLÄNDER annahm, Flavone:

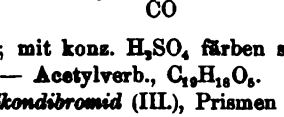


sondern, wie KOSTANECKI gezeigt hat, Oxindogenide:

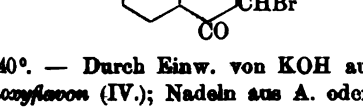


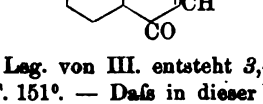
Die folgenden Verss. bringen die Synthese des 3,4-Dioxyflavons, welches seinerzeit die Veranlassung zur Kontroverse gab. — Löst man 5 g *Gallacetophenondimethyläther* (I.) u. 2,7 g Benzaldehyd in 30 g A. u. fügt zu der noch w. Fl. 10 g h. 50%ig. NaOH hinzu, so tritt lebhafte Rk. ein, die Fl. färbt sich kirschrot und erstarrt bald zu einer roten, halbfesten M. Das so gewonnene Na-Salz wird vom W. partiell, von verd. HCl vollständig unter B. von *2'-Oxy-3',4'-dimethoxychalkon* (II.)

I. 

II. 

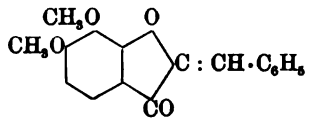
zerlegt. Goldgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 98°; mit konz. H_2SO_4 färben sich die Kristalle rot, bezw. geben eine orangerote Lsg. — Acetylverb., $C_{19}H_{18}O_6$. Nadeln aus A.; F. 110°. — *2'-Acetoxy-3'-4'-dimethoxychalkondibromid* (III.), Prismen aus A.;

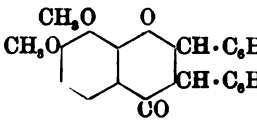
III. 

IV. 

F. 140°. — Durch Einw. von KOH auf die alkoh. Lsg. von III. entsteht *3,4-Dimethoxyflavon* (IV.); Nadeln aus A. oder Bzl.-Lsg.; F. 151°. — Daſs in dieser Verb. tatsächlich ein Flavonderivat u. nicht das isomere 3,4-Dimethoxybenzalcumaranon (V.) vorliegt, zeigt das Verhalten beim Kochen mit Na-Äthylatlsg.: Hierbei erhält man als einzige Spaltungsprodd. Gallacetophenondimethyläther u. Benzoesäure. —

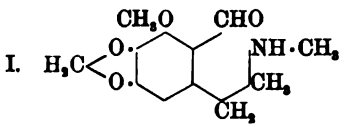
Durch Kochen mit konz. HJ wird der Äther IV. zum *3,4-Dioxyflavon*, C_{15} verseift; gelbliche Nadeln aus 50%ig. A.; F. 239°; ll. in Alkalien mit gelber mit konz. H_2SO_4 tritt eine gelbe Färbung der Kristalle ein, bezw. entsteh schwach grünlich-gelbe Lsg.; Tonerdebeize wird von dem neuen Flavonderiv gelb, von dem isomeren 3,4-Dioxybenzalcumaranon dagegen orange angefä Diacetylverb., $C_{19}H_{14}O_6$. Gekrümmte Nadeln aus A.; F. 193°. — Nimmt ma Gallacetophenondimethyläther und 4 g Benzaldehyd in 25 ccm A. auf, füg 50%ig. NaOH hinzu und gießt in W., sobald die Mischung dunkelrot gefä scheint, so bildet sich ein gelber. Nd., welcher neben dem Chalkonderivat II *3,4-Dimethoxyflavanon* (IV.) enthält. Nach wiederholtem Umlösen des Pro

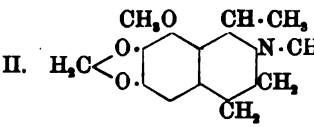
V. 

VI. 

Methylalkohol hinterbleibt Verb. VI. in rein weißen Nadeln vom F. 115°, di in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. — Das *Monobromderivat*, $C_{17}H_{15}O_4Br$ (aus A.; F. 110°) liefert mit alkoh. Kali ebenfalls 3,4-Dimethoxyflavon. (Ber. chem. Ges. **36**. 4235—44. 29/12. [3/12.] 1903. Bern. Univ.-Lab.) STELZ

Martin Freund, *Zur Kenntnis des Cotarnins. V. Mitteilung: Anwe der Grignardschen Reaktion auf dasselbe.* Aus dem Cotarnin (I.) und Meth nesiumjodid entsteht das *α-Methylhydrocotarnin* (II.) als zähfl., in W. wenig,

I. 

II. 

ll. Base, deren Salze gut kristallisieren. — Jodhydrat, $C_{13}H_{17}O_3N \cdot HJ$. Nade W.; F. 175—180°. — Bromhydrat, $C_{13}H_{17}O_3N \cdot HBr$. Nadeln; F. 199—200°. — $C_{13}H_{17}O_3N \cdot H_2SO_4$. Nadeln; F. 155°. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{17}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. K aus A.; F. 220°. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{17}O_3N \cdot CH_3J$. Spießige Kristalle au F. 228—229°. (Ber. Dtsch. chem Ges. **36**. 4257—59. 29/12. [3/12.] 1903. furt a. M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins.) STELZ

J. J. Dobbie, A. Lauder und **C. K. Tinkler**, *Die relative Stärke der hydroxyde und des Ammoniaks, wie sie in deren Einwirkung auf Cotarnin zum druck kommt.* Wie kürzlich (J. Chem. Soc. London **83**. 598; C. **1903**. I. 10 zeigt wurde, hat *Cotarnin* in wss. Lsg. die Ammoniumhydroxydform, wogeg in äth. oder Chloroformlsg. als Carbinol existiert; die beiden Formen untersc sich durch ihre stark voneinander abweichenden, äußerst charakteristischen A tionsspektra. Wenn auf Cotarnin in wss. Lsg. NaOH oder eine andere l. Bas wirkt, so verwandelt es sich in die Carbinolform. Die Cotarninmenge, welc Umwandlung erleidet, ist abhängig von der Menge des anwesenden NaOH; tisch vollständig ist die Umwandlung, wenn 1 mg-Mol. in 1 l $^1/_1$-n. NaOH g Nach Zufügung einer bestimmten Menge NaOH stellt sich fast momenta Gleichgewichtszustand her, und eine weitere Umwandlung findet in mäßig Lsgg. auch innerhalb mehrerer Stunden nicht statt, vorausgesetzt, daß die T ratur konstant bleibt. Jeder erneute Zusatz von NaOH bewirkt eine weitere wandlung der Ammoniumhydroxydform in die Carbinolform. Dadurch, daß die Spektra der Lsg. nach jedem NaOH-Zusatz photographiert, kann man die wandlung in all ihren Phasen verfolgen; die so erhaltenen Spektra sind di

Gemischen beider Modifikationen, und die relativen Mengen der letzteren können bestimmt werden durch Vergleich der Photographien mit solchen, die erhalten werden durch Photographieren der Spektra von Gemischen beider Cotarninformen in bekannten Verhältnissen. Man kann also den Betrag der Umwandlung, welche eine bestimmte Menge NaOH in einer wss. Cotarninlsg. hervorruft, messen u. eine Kurve zeichnen, welche die Wirkung successiver Alkalizusätze zum Ausdruck bringt.

Es wurde die Einw. von NH_3 und der Hydroxyde des Li, Na, K, Ba und Ca untersucht. Die Kurven des LiOH, NaOH und KOH sind fast identisch, woraus folgt, daſs diese Hydroxyde, soweit ihre Einw. auf Cotarnin in Betracht kommt, praktisch dieselbe Stärke besitzen; die Kurven des $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ stimmen miteinander überein, unterscheiden sich aber etwas von den anderen u. verraten somit eine etwas geringere Stärke, besonders für konzentriertere Lsgg. Die Kurve für NH_3, welche sich von denen der Alkalihydroxyde wesentlich unterscheidet, zeigt an, daſs diese Base viel schwächer ist als die letzteren. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 279—81. 31/12. [16/12.*] 1903.) HENLE.

Sydney W. Cole, *Farbenreaktionen der Proteïde, welche auf Tryptophan zurückzuführen sind.* Die *Liebermannsche Farbenreaktion der Eiweiſskörper*, Blaufärbung der mit A. u. Ä. behandelten Eiweiſskörper beim Erhitzen mit kons. HCl, beruht auf einer Rk. zwischen Glyoxalsäure, die in dem Ä. enthalten ist, u. Tryptophan, das bei der Spaltung des Eiweiſskörpers durch HCl entsteht. Demnach ist nicht, wie RIMINI behauptet, der gleichfalls im Ä. enthaltene Vinylalkohol an der Rk. beteiligt, bildet aber ein Zwischenglied bei der Entstehung der Glyoxalsäure. Der Ä. wird nämlich beim Stehen am Licht zu H_2O_2 und Vinylalkohol oxydiert; letzterer lagert sich zu Acetaldehyd um, welcher weiterhin durch H_2O_2 zu Glyoxalsäure oxydiert wird. In Übereinstimmung hiermit wird Ä., der in Bezug auf die LIEBERMANNsche Rk. inaktiv ist, beim Stehen am Licht, schneller auf Zusatz von H_2O_2, aktiv. Nicht mit A. u. Ä. behandeltes Eiweiſs gibt mit HCl u. Vinylalkohol keine Blaufärbung, sofort aber nach weiterem Zusatz von H_2O_2. Bei Anwendung von Glyoxalsäure statt Vinylalkohol zeigt sich die Blaufärbung sofort. Da ferner eine Lsg. von Tryptophan, mit einigen Tropfen aktivem Ä. und starker HCl behandelt, Blaufärbung gibt, so ist kein Zweifel, daſs die LIEBERMANNsche Rk. im obigen Sinne zu stande kommt. Die *Furfurolreaktion* der Eiweiſskörper, d. h. die Rotfärbung beim Erhitzen mit konz. HCl und Rohrzucker oder Furfurol, beruht gleichfalls auf der B. von Tryptophan; denn die Rk. tritt ein bei allen Proteïden und beim Keratin, welche auch die Glyoxalsäurerk. geben, aber nicht bei der Gelatine, welche bei der Spaltung kein Tryptophan gibt. Bisweilen geben Eiweiſskörper schon beim Erhitzen mit HCl oder H_2SO_4 allein Rotfärbung, dann entsteht das für die Rk. erforderliche Furfurol aus dem Eiweiſs selbst. Nach REICHL geben die Eiweiſskörper eine tief blaue Farbe beim Erhitzen mit HCl, Eisenchlorid oder H_2O_2 und aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd. Auch diese Rk. ist auf die B. von Tryptophan zurückzuführen. Skatolessigsäure gibt die Rk. auch. Vermutlich haben die oxydierenden Mittel den Zweck, das Benzaldehyd zu Benzoylperoxyd und in ähnlicher Weise auch die übrigen Aldehyde zu oxydieren. (Journ. of Physiology **30**. 311—18. 14/12. 1903. Cambridge. Physiol. Lab.) KRÜGER.

Physiologische Chemie.

L. Lindet, *Die Kohlehydrate der Gerste und deren Umwandlung während des Keimens in der Praxis.* Die rohe Gerste enthält *Amylan* ($\alpha_D = -126°$) u. Galaktan ($\alpha_D = +78°$), ferner Saccharose und Dextrose. Während des Keimprozesses ver-

mehrt sich der eine Gummikörper, das Galaktan; die Saccharose nimmt
liefert Invertzucker, von welchem bei der Keimung, besonders am Anfang der
die Lävulose schneller als die Dextrose verbraucht wird. Maltose oder
wurde nie angetroffen; eine Verzuckerung durch Diastase findet also währe
Keimens nicht statt; die Stärke wird in Saccharose umgewandelt, sei es u
von Maltose als unbeständiges Zwischenprod., wie es BROWN und MORRIS
haben, sei es direkt. Die Verwandlung von Saccharose in Stärke ist öfter
gestellt worden. Auf Grund der Kenntnis von der Umkehrbarkeit der diasta
Prozesse darf man diese letzte Hypothese aussprechen. Man kann nicht genau
ob das Galaktan ebenfalls aus der Stärke entsteht; auf keinen Fall aber bi
sich aus der Zellulose. Vf. hat früher gezeigt, dafs sich die Zellulose der
völlig im Malze und in den Wurzelkeimen wiederfindet. Die Stärke versch
und die Auflösung der Stärkekörner findet dabei an der Oberfläche statt.
de la Brasserie et de la Distill. **1903**. 289—95; Z. f. ges. Brauw. **26**. 64
PROSKA

Ernst Harmsen, *Zur Toxikologie des Fliegenschwammes.* Zur Darst
Muscarinlsg., welche die Wirkung fremder Substanzen ausschliefst, wird F
schwamm (Amanita muscaria Pers., Agaricus muscarius L.) mit 96% A. r
Wochen extrahiert, das Filtrat zur Sirupsdicke eingeengt und der Rückst
96%ig. A. aufgenommen. Das nunmehrige Filtrat wird wiederum zum Sir
gedampft, letzterer nach Verreiben mit Sand im Vakuumexsikkator getrockn
mit abs. A. erschöpft. Der Rückstand dieser alkoh. Lsg. wird mit W. aufgen
und nach dem Versetzen mit Soda mit Ä. extrahiert. Die wss. Lsg. kann s
lich noch durch Blutkohle entfärbt werden. Durch Prüfung der physiolo
Wirksamkeit dieser Rohmuscarinlsg. am Frosch und an der Katze kann ihr
an reinem Muscarin annähernd quantitativ berechnet und somit auch der Geh
frischen Pilze selbst an Muscarin bestimmt werden. Bei der Berechnung w
Angabe von SCHMIEDEBERG zugrunde gelegt, dafs 0,05 mg reines Muscarin ebe
Stillstand des Froschherzens bewirkt. Für die Verss. eignen sich nur
frösche der Art R. esculenta, da sie allein in einer der Gröfse der Muscar
entsprechenden gesetzmäfsigen Weise reagieren. Bei R. temporaria und bei S
fröschen ist die Wirkung ganz ungleichmäfsig. Die Wirkung der Rohmusc
erwies sich bei der Katze stets etwa doppelt so stark, wie nach den Ve
Frosch in Verbindung mit den Angaben von SCHMIEDEBERG sich berechne
Die Froschverss. sind daher durch den Katzenvers. zu kontrollieren, oder de
Froschvers. gefundene Wert ist zu verdoppeln, um den tatsächlichen Geh
Muscarin zu finden. Der Muscaringehalt der frischen Pilze beträgt pro
16 mg Muscarin. SCHMIEDEBERG gibt nur etwa den 10. Teil dieser Men
doch treten bei seinem Darst.-Verf. namentlich durch das Behandeln mit Am
und Bleiessig grofse Verluste ein. Die Verteilung des Muscarins in den ge
und ungefärbten Teilen des Pilzes ist eine annähernd gleichmäfsige. Eine „s
artige Base" war in den vom Vf. verarbeiteten Pilzen nicht vorhanden. F
pilz- und Muscarinvergiftung sind nicht identisch: die tödliche Muscarindo
den Menschen bei Darreichung per os berechnet sich auf 0,525 g. Hiernach
wenn die Muscarinwirkung bei der Pilzvergiftung allein in Betracht käme
frischer Pilze für eine tötliche Vergiftung erforderlich. Bei der Vergiftung
frische Pilze weichen die Erscheinungen wesentlich von dem Bilde der
Muscarinvergiftung ab, da fast stets centrale Wirkungen (Rausch- und E
wirkungen) auftreten, die nach Muscarin allein auch bei Applikation grofser
und Ausschaltung der peripheren Wirkungen mittels Atropin niemals ein
Die Muscarinvergiftung läfst sich durch Atropin in kürzester Zeit beseitige
Vergiftung durch Fliegenpilze dagegen nicht. Nach Erschöpfung von Fliege

mit A. zur Gewinnung des Muscarins gibt der wss. Auszug des Rückstandes bei Katzen dasselbe Vergiftungsbild, wie Vergiftung mit frischen Pilzen und nachfolgende Atropininjektion. Die Fliegenpilze enthalten also neben dem Muscarin noch ein zweites, central wirkendes „Pilztoxin“. Dasselbe ist sehr labil, da es sowohl beim Trocknen der Pilze abnimmt, als auch gegen Wärme empfindlich ist. Der Sektionsbefund bei der Fliegenpilzvergiftung ist in keiner Weise charakteristisch. Die Behauptung von der Ähnlichkeit des Befundes bei Phosphor- und Fliegenschwammvergiftung beruht auf einer Verwechslung mit Amanita phalloides. Die Ausscheidung von Muscarin durch den Harn ist nach den Verss. des Vfs. höchst unwahrscheinlich. Der sogenannte „physiologische Nachweis“ durch Prüfung der Wirkung des Harns auf das Froschherz ist in forensischen Fällen hinfällig, als wenigstens im Katzenharn gelegentlich bei anscheinend normalen Tieren sich Substanzen finden, die eine Muscarinwirkung vortäuschen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **50**. 361—452. 17/12. 1903. Göttingen. Pharmak. Inst.) KRÜGER.

Fr. Weis, *Studien über proteolytische Enzyme in keimender Gerste* (Malz). (Forts. u. Schluſs z. C. **1903**. II. 298.) Ein wss. Auszug aus keimender Gerste (Grünmalz) besitzt ausgesprochen proteolytische Eigenschaften, welche aufser durch eine Selbstverdauung, auch durch die Umwandlung fremder beigefügter Eiweifsstoffe sich zu erkennen geben. Die Proteolyse des letzteren, z. B. des Weizenproteïns, kann sowohl quantitativ, als auch qualitativ sehr weit geführt werden und zeigt gerade die Abhängigkeit von äufseren Faktoren, welche die Enzymwirkungen kennzeichnet. In der Proteolyse von Weizenproteïn lassen sich bei Fällungen mit Stannochlorid und Gerbsäure zwei Phasen nachweisen: eine hydrolytische, albumosebildende, peptische — u. andererseits eine tiefer spaltende, tryptische Phase, welche zur B. nicht proteïnartiger Verbb. führt. Wahrscheinlich sind hieran zwei verschiedene Enzyme, die *Peptase* ü. *Tryptase* beteiligt, indem sie oft verschiedene Abhängigkeit gegenüber äufseren Faktoren zeigen: a) die Temperaturkurven haben nicht nur verschiedene Form, sondern auch teilweise verschieden gelegene Kardinalpunkte (Minimum und Optimum). — b) Bei Abbrechung der Proteolyse nach verschiedenen Zeiträumen wird man von dem gesamten Vorgang ein verschiedenes Bild bekommen, während die langsamer verlaufende tryptische Wirksamkeit, nachdem jene aufgehört hat, weiter fortfährt, bis alle peptischen Spaltungsprodd. weiter umgewandelt worden sind. — c) Der Einfluſs, welchen Abänderungen einer einzelnen Bedingung (Temperatur, Menge des Malzauszuges, Konzentration der Proteïnlsg., Versuchsdauer) ausüben, ist von gleichzeitigen Variationen der anderen Faktoren abhängig. — d) Die Proteolyse scheint in der tryptischen Phase nicht oder nur in sehr geringem Grade vor sich zu gehen, wenn die Rk. des Substrates neutral ist; Zusatz geringer Mengen einer S. fördert, von Alkali hemmt dagegen den Prozeſs. — e) Der Einfluſs der SS. und Alkalien steht mit der von FERNBACH und HUBERT aufgestellten Theorie im Einklang, nach der in Wirklichkeit die im Malzauszuge den Enzymen beigesellten primären und sekundären Phosphate den Verlauf der Proteolyse bestimmen, indem die ersteren dieselbe fördern, die letzteren sie hemmen. — f) Die tryptische Phase der Proteolyse wird proportional der Menge des beigefügten A. gehemmt. — g) Hemmend wirken auf sie ferner in steigendem Grade Thymol, Chlf., Formol (Benzoe- und Salicylsäure). Das peptische Enzym scheint weniger empfindlich, jedenfalls dem Formol gegenüber, zu sein. Toluol schwächt beide Enzyme nicht erheblich ab.

Durch die Fällung eines Malzauszuges mit starkem A. erhält man Ndd. mit fast nur peptischen Eigenschaften, indem die tryptischen durch die Einw. des A. unterdrückt werden. Die Enzyme sind in W., verd. Milchsäure u. Glycerin fast gleich l., diffundieren nur schwach durch tierische Membran, vertragen trocken eine lang-

same Erhitzung bis wenigstens 95° und werden in gel. Zustande bei ca. 70° stört. Gefrieren eines Malzauszuges vernichtet nicht sein tryptisches, wah lich auch nicht das peptische Vermögen. Das Licht schwächt nur sehr we Peptase und Tryptase, dagegen sind beide sehr empfindlich gegenüber star und Alkalien, sowie mehreren allgemein verwendeten Antisepticis. Man kon beide am besten mit Toluol (in der Kälte).

Die Tryptase verwandelt folgende Eiweifskörper in steigendem Grade i stehender Reihenfolge: Malzproteïn, Roggenproteïn, Gerstenproteïn, Kaseïn, proteïn, Weizenproteïn und Legumin. Dagegen wird das Hühnereiweifs Peptase sowohl als Tryptase nur wenig beeinflufst, während beide das Ochs sehr stark umwandeln (Tryptophanrk.). In mehreren Beziehungen steht die lyse durch diese Enzyme weder quantitativ, noch qualitativ hinter der durch ti Pepsin u. Trypsin bewerkstelligten zurück. Aus dem Weizenproteïn werde die Peptase schnell viel Albumosen gebildet, welche durch die Tryptase na nach zu nicht proteïnartigen, kristallinischen Verbb. weiter abgebaut werden Peptone treten nur in geringer Menge auf, wahrscheinlich wohl als Durc glieder von den Albumosen zu den kristallinischen Prodd. Diese Vorgäng sich durch die rasche Zunahme der diffundierbaren N-Verbb., sowie die B. Prodd. zu erkennen, welche der Fällung durch Gerbsäure, Uranacetat u. Ph wolframsäure (Amine, Amide, Hexonbasen u. dgl.) entgehen. In bedeutenden wird auch NH_3 erzeugt.

Im nicht gekeimten Gerstenkorne fand sich ein äufserst schwach tisches und fast gar kein tryptisches Fermentvermögen vor, selbst nicht b Weiche und drei darauffolgenden Keimungstagen. Am 4. Tage der Keimu es plötzlich stark auf und erreichte am 6. Tage sein Maximum, wonach es Ende des Vers. (bis zum 13. Tage) fast konstant blieb. Im ruhenden Ge korne scheinen, sowohl für die Peptase, als für die Tryptase ganz geringe Zymogen nachweisbar zu sein, welches durch Einw. von verd. Milchsäure passenden Temperatur aktiviert werden kann. (Z. f. ges. Brauw. **26**. 476— bis 500. 510—13. 539—42. 555—59. 587—91. 612—16. 630—33. 735—39. 814—18. 834—38. 853—58. 874—76.) Prosk.

Sydney W. Cole, *Beiträge zur Kenntnis der Enzymwirkung. II. Ein Elektrolyte auf die Wirkung des Invertins* (vergl. Journ. of Physiology 3 C. **1903**. II. 1455). Die Entscheidung der Frage, ob der Einfluſs der Ele bei der Enzymwirkung durch Wirkung auf das Ferment selbst oder auf d strat zu erklären ist, konnte durch die früheren Verss., Ptyalinwirkung auf nicht herbeigeführt werden, da eine chemische Beeinflussung der Stärke du Elektrolyte nicht ausgeschlossen ist. Zu dem gleichen Zwecke wird jetzt d kung des Invertins auf Rohrzucker studiert, bei welcher Rk. eine Veränder Substrats durch Salze und SS. unter den Versuchsbedingungen nicht anzu oder wenigstens bestimmbar ist. — Die Fermentlsg. wurde durch Auflö Merckʼs Invertin in W. und Dialysieren gegen dest. W. bei Ggw. von Cl gestellt. In einer Mischung, welche 24,4 % Rohrzucker enthält und an Sa einer $^1/_9$-n. Lsg. entspricht, werden bei einer Temp. von 40° nach 24, resp. folgende prozentische Zuckermengen invertiert (Tabelle siehe nächste Seite)

Im Gegensatz zu ihrem Verhalten bei der Ptyalinwirkung setzen die S Inversion des Rohrzuckers herab. Die Erklärung wird darin gefunden, der Ptyalinwirkung die Anionen die Rk. mehr beschleunigen, als dieselbe du Kationen herabgesetzt wird; es resultiert daher als Resultante eine Beschle der Fermentwirkung. Bei der Inversion dagegen zeigen sich die Kationen herrschendem Einfluſs; aus dem Vergleiche der Zahlen für NaCl, NH_4Cl, Ba

Salze	Invert. Zucker in % nach 24 Stdn.	Invert. Zucker in % nach 42 Stdn.	Salze	Invert. Zucker in % nach 24 Stdn.	Invert. Zucker in % nach 42 Stdn.
Ohne Salz . . .	20,0	26,2	$(NH_4)_2SO_4$ . . .	41,2	58,6
NaCl	11,6	12,4	$MgSO_4$	9,5	10,4
NH_4Cl	37,3	53,7	Natriumkalium-tartrat. . . .	10,6	12,0
$BaCl_2$	10,6	11,4			
K_2SO_4	10,1	10,8	Ammoniumtartrat	63,6	79,6

der für K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ ergibt sich, dafs der verzögernde Einfluſs der Salze wächst mit der Stärke der in den Salzen enthaltenen Basen. Die durch das schwache NH_4-Ion bewirkte Depression ist so gering, dafs sie gegenüber der Beschleunigung der Rk. durch das Cl-Ion nicht in Betracht kommt; der Erfolg ist eine auffallende Steigerung der Inversion durch NH_4Cl. Ein Vergleich der Zahlen für die Ba- und Mg-Salze mit denen der Na- und K-Salze zeigt ferner aber auch die Abhängigkeit der Depression von der Wertigkeit der Kationen; die schwächeren zweiwertigen Mg und Ba verzögern die Inversion ebenso stark wie die stärkeren einwertigen Na und K. Die auffallende Beobachtung, dafs Ammoniumtartrat die Inversion noch stärker beschleunigt als NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$, wird durch die gröfsere Konzentration an schädigenden H-Ionen in den Lsgg. der anorganischen Ammoniumsalze erklärt. — Geringer Zusatz von HCl, bis zu einer Konzentration entsprechend $^1/_{8000}$-n. HCl, erhöht die Wirkung des Invertins auf Rohrzucker aufserordentlich. In einer Lsg., welche 23,73% Zucker enthielt, wurden in 51 Stdn. bei 39,5° nur 4,96% des Zuckers invertiert; enthielt dieselbe Lsg. 0,0012% HCl (= $^1/_{8000}$-n. HCl), so stieg der Wert auf 59,58%, während gleichstarke S. ohne Invertin nur 3,24% ergab. Mit höherem Gehalte an HCl nimmt die Inversion durch HCl allein zu, die durch HCl-Invertin nimmt ab, und bei einer 0,0072%igen HCl fallen beide Werte zusammen. — Die Verss. mit Ptyalin und Invertin ergaben übereinstimmend, dafs die Beschleunigung oder Verzögerung der Fermentwirkung abhängig ist von einem bestimmten Gehalte der Reaktionsmischungen an Ionen, obwohl bei beiden Fermenten der relative Einfluſs der antagonistischen Ionen ein sehr verschiedener ist. Die Elektrolyte beeinflussen die Fermentwirkung, indem sie auf die Fermente selbst, nicht auf die Substrate wirken. (Journ. of Physiology **30**. 281—89. 14/12. 1903. Cambridge. Physiol. Lab.) KRÜGER.

Emm. Pozzi-Escot, *Über das Philothion und die Bildung von Schwefelwasserstoff durch die Organextrakte und die albuminoiden Substanzen im allgemeinen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1232—34. 20/12. 1903. — C. **1903**. II. 1012.) DÜSTERBEHN.

Alexandre Hébert und **Georges Truffaut**, *Einfluſs der Natur der äufseren Umgebung auf die mineralische Zusammensetzung der Pflanze.* Vff. fassen die Resultate ihrer früheren Arbeiten auf diesem Gebiete (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1222; **124**. 1311; **126**. 1831; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 698; C. **96**. II. 197; **97**. II. 431; **98**. II. 502; **1903**. II. 519) nochmals kurz zusammen. Die Wirkung des Düngens einer in ein und demselben Boden kultivierten Pflanzenart äufsert sich in der Quantität, nicht aber in der Qualität. Der rationell verteilte Dünger beeinfluſst den relativen Gang der Assimilation nicht, erhöht aber die Assimilation beträchtlich, so dafs die Ausbeuten verbessert werden, ohne dafs sich die Zus. merklich ändert. Ein besonderer Dünger (z. B. Chloride oder Nitrate) ruft eine Zunahme des Hauptbestandteiles des Düngers in der Pflanze hervor, scheint aber das Mengenverhältnis der anderen assimilierten Substanzen nicht besonders zu beeinflussen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1235—39. 20/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Alexandre Hébert und **E. Charabot**, *Einfluſs der Natur der äuſse gebung auf die organische Zusammensetzung der Pflanse.* (Bull. Soc. Chi [3] **29**. 1239—47. 20/12. 1903. — C. **1904**. I. 46.) DÜSTERB

Th. Schloesing jr., *Das lösliche Kalium im Bodenwasser und seine Aus durch die Pflanzen.* Wie Vf. vor einiger Zeit gezeigt hat (C. r. d. l'A sciences **130**. 422; C. **1900**. I. 686), vermögen die in Quarzsand kultivierten das gesamte Kalium, welches sie nötig haben, den höchst verd. Lsgg. (1,2 und K_2O pro l) zu entziehen, mit denen der künstliche Sandboden getränkt wu fragte sich nun, ob die Pflanzen im natürlichen Boden ebenso verfahren, al Kaliumbedarf aus dem Bodenw. entnehmen, welches ihnen das Kalium jeweil höchst geringen Mengen zuführt, oder ob sie auch das sog. unl. Kalium des in Anspruch nehmen, welches sie direkt durch die sauren Säfte der Wur greifen. Die vom Vf. in ähnlicher Weise wie bei der Frage der Phosph aufnahme (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 53; C. **1902**. I. 367) ausgeführte ergab, daſs dem Boden durch die Pflanzen (im vorliegenden Falle durch d merkliche Mengen von wasserl. Kalium entzogen werden, und daſs diese 75—100% des in den Pflanzen enthaltenen Kaliums ausmachen. Es hat Anschein, als ob die Pflanzen, wie dies auch bei der Phosphorsäure der den gröſsten Teil ihres Kaliumbedarfs durch das wasserl. Kalium des Bodens (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1206—9. [28/12.* 1903.].) DÜSTERB

J. W. Scott-Macfie, *Einwirkung von Organextrakten auf das Protoplasm* zu den Verss. angewendeten Extrakte wurden aus bei 100° getrockneten oder aus feuchten Organen hergestellt. Letztere wurden nach dem Zerrei Silbersand mit dem doppelten Gewichte LOCKEscher normaler Salzlsg. d nach dem Hinzufügen von Essigsäure durch Aufkochen enteiweiſst und die neutralisiert. Von Organen kamen zur Verwendung: Schleimdrüsen, Hode rium, Thymus, Gehirn, Milz, Nebenniere, Muskel, Corpus luteum etc. Die haben keine charakteristische Wirkung auf das kontraktile Gewebe des eines Hühnerembryo; ebensowenig wird die Aktivität der Leukocyten einer oder eines Frosches beeinfluſst. Obwohl die Schnelligkeit, mit der kleine Parti von den Zilien des Froschschlundes unter dem Mikroskop fortbewegt werde Zusatz von Organextrakten etwas beschleunigt wird, zeigt sich die Art der V nicht verändert. (Journ. of Physiology **30**. 264—69. 14/12. 1903. Edinburgh. Lab. of the Univ.) KR

David Fraser Harris, *Über Hämoglobinometrie und Hämacytometrie d vom Rochen.* Um von Fischen Blut in einer für Unterss. hinreichenden M erhalten, wird das Blut zweckmäſsig direkt aus dem Herzen entnommen; e auch so, bei Rochen (Raia batis und Raia clavata) im Gewichte von 60 nur 15—20 ccm Blut zu gewinnen. Mit OLIVERS Hämoglobinometer gemessen der mittlere Gehalt an HbO_2 3,5—3,8%. FLEISCHLS Hämometer gibt nahe stimmende Zahlen. Das spez. Gew. war 1,035—1,038. Die Zahl der Erytl schwankte mit der Jahreszeit, betrug pro cmm Blut im Februar 275000, bis Oktober 400000. Der HbO_2-Gehalt der roten Blutkörperchen ist dr groſs wie beim Menschen. Die Zahl der Leukocyten war 25—30000 und hältnis von roten zu weiſsen Blutkörperchen demnach wie 10 oder 12 frischen Rochenblute finden sich ferner groſse, grob granulierte, stark eos Zellen in einer Menge von 10000 pro cmm. (Journ. of Physiology **30**. 14/12. 1903. London. Univ. of St. Andrews. Gatty Marine Lab. and Physi KR

Alex. O. M. Fehrsen, *Hämoglobin- und Körperchengehalt des Blutes von Neugeborenen.* Die Unters. des Blutes von 40 Kindern am 1. bis 10. Tage nach der Geburt führte zu den folgenden Resultaten: Das Blut der Neugeborenen hat einen hohen Hämoglobingehalt, 102—125%, im Mittel 110—115%; derselbe fällt vom 10. Tage an im Durchschnitt um 10%, und zwar um so mehr, je höher der Prozentgehalt am Anfang war. Der Erythrocytengehalt ist gleichfalls ein hoher; er beträgt im Mittel 6047000; der der Leukocyten 7600—32500, im Mittel 18000. Ferner ist eine absolute und relative Vermehrung der Lymphocyten und der grofsen mononukleären Elemente zu konstatieren. Kernhaltige rote Blutkörperchen fanden sich stets bis zur 3. Stunde nach der Geburt. Die Färbekraft des Blutes ist beim Kinde 0,91; beim Erwachsenen nur 0,62. (Journ. of Physiology **30**. 322—29. 14/12. 1903.) KRÜGER.

Hans Sachs, *Über Differenzen der Blutbeschaffenheit in verschiedenen Lebensaltern.* I. Über die Empfindlichkeit der Erythrozyten. Vf. hatte früher gezeigt, dafs das hämolytische Gift der Kreuzspinne, das *Arachnolysin*, in seiner Wirksamkeit verschiedenen Blutarten gegenüber sehr schwankt. Als Ursache dieser wechselnden Empfindlichkeit hatte sich der Mangel, resp. das Vorhandensein giftbindender Rezeptoren ergeben, u. die unempfindlichen Blutzellen waren den Forderungen der Seitenkettentheorie entsprechend aufserstande, das wirksame Prinzip zu binden. Vf. zeigt jetzt, dafs die Erythrozyten eben ausgeschlüpfter Hühnchen gegen Arachnolysin absolut unempfindlich sind, während letzteres auf das Blut erwachsener Hühner stark hämolytisch wirkt. Die Zellimmunität im ersteren Falle ist durch den Mangel an Rezeptoren bedingt. Am 4. Tage nach der Geburt bestand die absolute Resistenz nicht mehr, 2—4 Wochen nach derselben ist die normale Empfindlichkeit vorhanden. Während dieser Zeit des Überganges der Unempfindlichkeit zur Empfindlichkeit bleibt immer, auch wenn die gröfsten Mengen Gift verwendet werden, ein Teil der Blutkörperchen ungel. Hieraus mufs man schliefsen, dafs die ursprünglich vorhandenen Blutkörperchen unempfindlich bleiben, die nach dem Ausschlüpfen aber neugebildeten erst die geeigneten Rezeptoren besitzen. — Bei anderen Blutgiften wurden wesentliche Empfindlichkeitsunterschiede der Blutkörperchen verschieden alter Tiere nicht gefunden. Dem Staphylolysin gegenüber erwies sich selbst das Blut junger Tiere weniger resistent, als das alter Tiere.

II. Über den Lecithinvorrat des Blutes. Nach den Unterss. von KYES und KYES u. SACHS wird das Blut erwachsener Rinder durch *Cobragift* erst bei Zusatz von Lecithin gel. Die Fähigkeit der direkt empfindlichen Blutarten, durch Cobragift allein gel. zu werden, beruht auf deren Lecithinvorrat (Berl. klin. Wchschr. **40**. Nr. 2—5; C. **1903**. I. 888). Das fötale Rinderblut besitzt nach den Verss. des Vfs. eine recht beträchtliche Empfindlichkeit dem Cobragift gegenüber im Gegensatz zu der im späteren Leben zu bemerkenden völligen Resistenz. Das Gleiche gilt für das Blut neugeborener Meerschweinchen. Es handelt sich hierbei um eine gröfsere Disponibilität des Lecithins für das Cobragift in den Blutkörperchen junger Tiere oder der Föten.

Das Serum neugeborener Meerschweinchen aktiviert Cobragift schon in erheblich geringerer Menge, als das Serum erwachsener Tiere. Im Serum der ersteren ist also ein gröfserer Lecithinvorrat für den Cobraambozeptor disponibel, der im späteren Leben wohl eine festere Bindung an andere Serumbestandteile erfährt, die die Wirkung auf Cobragift nicht mehr ermöglicht.

III. Über die Hämolysine und Komplemente des Serums. Die Hämolysine, welche man im extrauterinen Leben antrifft, lassen sich im Serum der Föten nicht nachweisen; sie fehlen völlig oder fast ganz. Es beruht dies auf der Ab-

wesenheit der Ambozeptoren. Auch die Komplemente für die künstlich er
Ambozeptoren können während des fötalen Lebens in wesentlich geringer
zentration vorhanden sein.

Die mitgeteilten Tatsachen bilden einen weiteren Beweis für die Ric
der Anschauung P. EHRLICHs, dafs zwischen der Art des jeweiligen Stoffv
und der Art der vorhandenen Rezeptoren ein organisch-harmonischer Zus
hang besteht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **34**. Nr. 7. Kgl. Inst. f
Therap. Frankfurt a/M. Sep. v. Vf.) PROSK

H. M. Vernon, *Die peptonspaltenden Fermente des Pankreas und Darm*
Peptongehalt von Digestionsgemischen kann mit Hilfe der Biuretrk. in N
schen Cylindern auf kolorimetrischem Wege quantitativ bestimmt werden.
ist zu bemerken, dafs die Biuretrk. bis zum Eintritt der Maximalfarbe eine
von der Konzentration der angewandten NaOH abhängige Zeit beanspruc
selbe beträgt unter Anwendung von 4% NaOH bei Peptonlsgg. 5—8 Minut
Lsgg. von Eiereiweifs 12 Minuten, u. bei Serum sogar 2 Stdn. Es scheint,
nativen Eiweifskörper ursprünglich überhaupt keine Biuretrk. geben, dafs
erst eintritt mit der Spaltung in Pepton. In Bezug auf die peptonspaltende V
der Fermente des Darmes und Pankreas ergab sich, dafs die Zeit, in welc
stimmte Mengen Peptone gespalten werden, umgekehrt proportional ist dem
der Lsgg. zu Ferment. Die Peptonspaltung durch Pankreasextrakte wird
durch das Trypsin, als durch das von COHNHEIM entdeckte Erepsin bewirkt
Extrakte, in denen das Trypsin in der Zymogenform vorhanden ist, u. welch
Fibrinwirkung zeigen, besitzen trotzdem eine hohe peptonspaltende Kraft,
zunächst mit dem Übergang des Zymogens in Trypsin zunimmt, späterhin
folge der Zerstörung des Erepsins durch Trypsin wieder abnimmt. We
Erepsin des Darmes noch das des Pankreas existiert in einer l. Zymogenfor
Pepton- und Fibrinwirkung aufbewahrter Pankreaslsgg. wechselt unabhäng
Trypsin ist stabiler in Glycerinextrakten, das Erepsin in alkoh. Lsgg. Bei
0,4%iger Na_2CO_3-Lsg. aufbewahrt, wird das Trypsin bedeutend schneller
ersten 9 Stdn. zerstört als das Erepsin. Das aus dem Prankreas gewonnene
zeigt sich hierbei leichter zersetzlich als das aus dem Darm, weil bei
der gleichzeitige zerstörende Einflufs des Trypsins zur Geltung kommt
Erepsin des Pankreas ist leichter fällbar durch Alkohol als Trypsin. Das
des Darmes ist von dem des Pankreas verschieden. Die Wirkung von Da
Pankreasextrakten wird durch Erhöhung der Alkaleszenz von 0,4 auf 1,2%
beschleunigt, aber das Darmferment wird hierbei — im Gegensatz zum Pa
ferment — schneller und schneller zerstört. Obwohl die Peptonspaltung
Pankreasextrakte in 1,2%ig. Na_2CO_3-Lsg., anfangs 14-mal so grofs ist, wie
so ist doch die Menge des schliefslich gespaltenen Peptons die gleiche. I
einstimmung mit COHNHEIM haben Extrakte der Darmschleimhaut wenig od
Wirkung auf Fibrin, sehr geringe auf Eiereiweifs und die Proteïde des
Auch Pankreasextrakte hydrolysieren native Proteïde bedeutend weniger wie
Pepton. (Journ. of Physiology **30**. 330—69. 14/12. 1903. Oxford. Physio
KR

Arnold Durig, *Über Aufnahme und Verbrauch von Sauerstoff bei Ä
seines Partialdruckes in der Alveolarluft.* Vf. hat das ZUNTZsche Verf. d
analyse über W. für seine Versuche angewandt und dasselbe ganz aufseror
empfindlich gemacht. Von den Resultaten sind folgende hervorzuheben:
sich in keiner Weise eine Abhängigkeit des O-Verbrauches von der Zufuhr e
auch dann nicht, wenn die Atmung eines von der Zus. der Luft abweichen
misches durch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt wurde. Bei Atmung aus Gemischen,

11% O enthalten, ebenso wie bei solchen mit 30% desselben Gases, und allen untersuchten Gasen, deren Zus. zwischen diesen beiden Grenzen lag, wurde stets ein der Norm entsprechender O-Verbrauch und ein der Norm entsprechender respiratorischer Quotient gefunden. Genau dasselbe Verhalten findet sich bei Atmung atmosphärischer Luft, sei dieser nun Atmung eines O-armen oder -reichen Gemisches, oder selbst Atmung von ca. 94% O enthaltendem Gase vorangegangen. Ebenso wird auch die Größe der CO_2-Bildung im Organismus vom O-Gehalte der eingeatmeten Luft innerhalb der Grenzen von 14—100% nicht beeinflußt. Die Annahme, daß die Zellen aus sehr O-reicher Luft O aufzuspeichern vermögen, um O wieder zu verbrauchen, wenn sich deren Dichte vermindert, wurde durch diese Verss. nicht bestätigt. Selbst in den ersten Minuten des Überganges zur Atmung eines Gases, welches von der Zus. der atmosph. Luft erheblich abwich, war eine Veränderung der O-Aufnahme nicht zu beobachten. — In der Arbeit wird außerdem ein Verf. zur Bestimmung der Residualluft, bezw. des Luftvorrates in den Lungen angegeben. (Arch. f. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. 1903. (Suppl.) 209—369. Wien. Tierphysiol. Inst. Landw. Hochsch. Berlin.) Proskauer.

Th. Knapp und **F. Suter**, *Experimentelle Untersuchungen über die Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse einiger Guajakolderivate (Guajakolcarbonat, Guajakolzimtsäureäther, Guajakolsulfosäure, Guajakolglycerinäther).* An diejenigen Guajakolderivate, welche in der Phthiseotherapie als Ersatzmittel des Guajakols Anwendung finden, muß das Verlangen gestellt werden, daß sie in derselben Weise wie Guajakol selbst wirken, d. h. im Organismus Guajakol abspalten. Per os verabreichtes Guajakol wird zum großen Teile mit dem Harn ausgeschieden, u. zwar der Hauptmenge nach als gepaarte Schwefelsäure, ein weiterer Teil als Glucuronsäureester, als freies Guajakol und der Rest in unbekannter Form. Von 1 g Guajakol wurden in einem Vers. am Menschen 54,6% als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden, eine Zahl, welche mit den von Eschle u. Hensel angegebenen, im wesentlichen übereinstimmt. Wenn demnach durch Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure auch nicht die Gesamtmenge des mit dem Harne ausgeschiedenen Guajakols ermittelt wird, so gibt die Methode doch, wenn es sich um die Unters. verschiedener Präparate handelt, vergleichbare Resultate. Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung des Guajakols, so kann dasselbe in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat sehr scharf mit einer schwachsauren Lsg. von *p-Nitrodiazobensol* titriert werden, welches mit Guajakol einen unl. gelben Azofarbstoff gibt. Die Rk. ist beendet, wenn eine Probe der Fl. mit einer alkalischen Lsg. der R-Säure auf Fließpapier einen roten Fleck gibt. Mit p-Nitrodiazobenzol reagiert nur das freie Guajakol, die Guajakolderivate, Guajakolcarbonat, -zimtsäure und -glycerinäther dagegen nicht. Das guajakolsulfosaure Kalium gibt zwar einen gelbbraunen Farbstoff, der jedoch löslich ist. Zur Bestimmung des freien Guajakols wird demnach der Harn direkt mit dem genannten Reagens titriert, zur Bestimmung der Gesamtmenge an Guajakol muß es vorher stark mit SS. gekocht werden, wobei das Guajakol mit den W.-Dämpfen übergeht. Von Guajakolcarbonat werden 54,6%—66,3% des Guajakols als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden, wenn an 4 Tagen je 1 g des Präparates genommen; 43,5%, wenn an 5 Tagen je 1 g verabreicht wird. Die Zahlen fallen auf 21,2% resp. 9,98%, wenn an 7, resp. 4 Tagen im ganzen 20 g des Präparates gegeben. Guajakolsulfosaures Kalium (Sirolin, Thiokoll) vermehrt selbst nach Gaben von 3 g die gepaarte Schwefelsäure des Harnes nicht, ebensowenig ist freies Guajakol nachzuweisen. Vom Guajakolglycerinäther werden nach Eingabe von 1 g 4,23—18,7% als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden. Werden statt einer einmaligen Dosis an 4 Tagen täglich 6mal 0,05 g, resp. 3mal 0,2 g oder 3mal 0,1 g gegeben, so wurden die Ausscheidungszahlen nicht verändert,

nur bei einer Person stieg die gepaarte Schwefelsäure von 6,8% und 9,4
29,6%. Es ist bemerkenswert, dafs in diesem Falle die gepaarte Schwe
nicht die des Guajakols ist, sondern offenbar eines höheren Oxydationspr
des Guajakolglycerinäthers. Letzterer wird, da er ll. in W. ist, vom Da
spurenweise gespalten und der Hauptmenge nach in unveränderter Form re
Vom Guajakolzimtsäureäther werden 33,6—68,5% des darin enthaltenen Gu
als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden. Aus dem Zimtsäureäther wird s
Guajakol in derselben Weise resorbiert, wie aus reinem Guajakol oder a
Carbonat. Die Spaltung des Zimtsäureäthers in Guajakol erfolgt noch leic
die des Carbonats, da nach Eingabe einer einzelnen Dosis Carbonat die ve
Ätherschwefelsäureausscheidung zwei Tage anhält, während diese Verm
nach Aussetzen der Gaben des Zimtsäureäthers sofort aufhört. Eine Besti
der Gesamtmenge des mit dem Harne ausgeschiedenen Guajakols mit Hilfe d
erwähnten Titrationsmethode ergab, dafs sogar 85,94%, des mit dem Zimtsäu
eingegebenen Guajakols den Organismus wieder verlassen. — Das Verhalt
Guajakolderivate gegenüber der Best. in alkal. Lsg. gibt Aufschluſs über i
halten im Organismus. Denn das Carbonat und der Zimtsäureäther we
alkalischer Lsg. ebenso wie im Darmkanal gespalten, während beides nicht
beim Glycerinäther u. der Sulfosäure. Dagegen erlaubt der künstliche Verd
versuch nur in geringem Grade einen Schluſs auf die wahrscheinliche Spalt
im Darme, da bei demselbem die Fäulnis sofort stillsteht, sobald geringe
Guajakol abgespalten sind, während im Darm freigewordenes Guajakol
resorbiert und neue Mengen der Guajakolderivate der Spaltung zugänglich g
werden. Das Carbonat und der Zimtsäureäther wirken durch Abspaltu
Guajakol, der Glycerinäther als solcher antiseptisch; die Sulfosäure besitz
fäulnishemmende Eigenschaft mehr. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 5
bis 352. 17/12. 1903. Basel.) Krt

John Malcolm, *Einwirkung der Schleimdrüsen auf den Stoffwechsel.* Di
wurden an einer Hündin mit Schleimdrüsen von Rindern ausgeführt; die S
drüsen wurden entweder frisch und in ganzer Form verabreicht, oder es
die drüsigen u. nervösen Teile vorher getrennt und bei 70° getrocknet. Der
Teil der Schleimdrüse verursacht per os gegeben eine geringe Retention
der nervöse Teil hat einen ähnlichen Effekt. Die frische Drüse, in groſsen
gegeben, vermehrt die Ausscheidung an N. Der drüsige Teil bewirkt fern
Retention an P, der nervöse Teil zunächst einen Verlust an P, dem später Re
folgt. Die Ca-Ausscheidung wird bei Ca-reicher Nahrung sowohl dur
drüsigen als auch durch den nervösen Teil der Drüse vermehrt; aber nur in
Falle läuft gleichzeitig eine vermehrte Mg-Ausscheidung nebenher, was dar
deutet, dafs der nervöse Teil einen zersetzenden Einfluſs auf das Knochen
ausübt. Die frische Drüse bewirkt bei Ca-armer Nahrung keine vermehrte
scheidung, dagegen ist die Mg-Ausscheidung erhöht, wird aber in der nac
den normalen Periode durch eine geringe Mg-Retention abgelöst. In Be
N- und Ca-Stoffwechsel zeigen daher die frische und getrocknete Drüse ei
gegengesetzte Wirkung, was darauf hindeutet, dafs jedenfalls mehr wie ein
same Substanz in der Drüse vorhanden sein muſs. Aufserdem ist der nerv
der Drüse dem drüsigen Teile an Wirksamkeit überlegen; denn bei letzter
schwindet die Wirkung stets bald nach Eingabe der letzten Dose, währ
durch den nervösen Teil bewirkte Vermehrung der Fäces und Erhöhung
Ausfuhr sich noch auf die nachfolgende Normalperiode erstreckt. (Journ
siology **30**. 270—80. 14/12. 1903. Edinburgh. Physiol. Lab. of the Univ.) K

Alfred Exner, *Über die durch intraperitoneale Adrenalininjektion verursachte Verzögerung der Resorption von in den Magen eingeführten Giften.* Bei Kaninchen, welchen nach intraperitonealer Injektion von 0,5 ccm der unverdünnten, von PARKE, DAVIS & Co. bezogenen Adrenalinlsg. Lsgg. von Strychnin. nitric. oder Physostigmin. salicylic. per os gegeben werden, zeigen sich die ersten Vergiftungserscheinungen bedeutend später, und tritt der Tod erst nach erheblich längerer Zeit ein, wie bei Tieren, denen ohne Adrenalininjektion die Gifte verabreicht wurden. Hiernach verzögert Adrenalin die Resorption der Gifte vom Magen-Darmkanal aus. Ob Adrenalin auch einen verzögernden Einfluſs auf die Resorption subkutan beigebrachter Gifte ausübt, konnte durch die bisher angestellten Verss. noch nicht entschieden werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **50**. 313—18. 17/12. 1903. Wien. II. chirurg. Klinik der Univ.) KRÜGER.

Jac. Bouma, *Über Gewöhnungsversuche mit Codeïn.* Nach täglicher Injektion von 0,2—0,4 g phosphorsaurem Codeïn während längerer Zeit werden mit dem Harne und Kot zusammen von einem Hunde 77,1—89,6%, von einem anderen 81,1 bis 83,1% des Codeïns unverändert wieder ausgeschieden. Da somit bei fortgesetzter Einverleibung von Codeïn der Organismus nicht die Fähigkeit erlangt, dasselbe zu zerstören, so tritt keine Gewöhnung an das genannte Alkaloid ein, vielmehr war anstatt der Gewöhnung eher eine erhöhte Empfindlichkeit bei den Versuchstieren zu konstatieren. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **50**. 353—360. 17/12. 1903. Straſsburg. Lab. für experim. Pharmak.) KRÜGER.

M. Cloetta, *Über das Verhalten des Morphins im Organismus und die Ursachen der Angewöhnung an dasselbe.* Zum Nachweis des Morphins im Organismus werden die Organe in der Hackmaschine zerkleinert und auf einer Reibmühle unter Zusatz von W. zermahlen. Die mit Essigsäure angesäuerte Fl. wird aufgekocht, das Filter mit Nd. mehrmals mit h. W. ausgewaschen und die Filtrate mit Bleiessig gefällt. Der Nd. wird mit h. A. extrahiert, bis die FRÖHDEsche Rk. negativ ausfällt. Das Blei wird durch H_2S und dieses durch Luft entfernt. Das Filtrat wird bei stets essigsaurer Rk. bis auf 20 ccm eingeengt, mit NH_3 alkalisch gemacht und 4—6mal mit Isobutylalkohol ausgeschüttelt. Nach 24stündigem Stehen wird die letztere Lsg. zur Entfernung des W. filtriert und bei niederer Temperatur während etwa 10 Std. eingedampft. Der Rückstand wird mit einem Gemenge vom absolutem A., Chlf. und Bzl. (2 : 2 : 1 Vol.) aufgenommen, die Lsg. nach 24 Stdn. filtriert und wieder eingeengt. Der nunmehrige Rückstand wird in essigsaurem W. aufgenommen, nach dem Filtrieren auf 2—3 ccm eingeengt und mit einem Tropfen starken NH_3 versetzt. Die Ausscheidung des Morphins beginnt sofort direkt oder nach dem Impfen mit einem Kristall. Der Nd. wird abfiltriert, mit höchstens 2 ccm W. ausgewaschen und gewogen. — Bei akuten Vergiftungen durch einmalige Gaben von Morphin. mur. wird das Morphin gelöst im Plasma des Blutes weiter transportiert; verschwindet aber längstens 20 Minuten nach der Injektion vollständig aus demselben. Eine Zersetzung von Morphin in der Blutbahn findet nicht statt. Aus dem Plasma wird das Morphin durch die Lipoide des Gehirns an sich gezogen und geht dort eine feste Bindung ein, die einerseits eine starke Funktionsstörung der Gehirnzellen, andererseits eine Zerstörung des Morphinmoleküls zur Folge hat. Der nicht gebundene Teil des Morphins wird anderwärts im Körper zersetzt oder ausgeschieden. Die Zerstörungsfähigkeit des Organismus für das Morphin bei der akuten Vergiftung ist eine individuell verschiedene: bei Ratten konnten nach Injektion von 0,1 g Morphin. mur. im Gesamtkadaver derselben 15—36%, bei Tauben nach Injektion von 0,125 g, 0,170 g resp. 0,20 g 39%, 58% resp. 36% des Morphins wiedergefunden werden. Bei der Zersetzung des Morphins spielen oxydative Prozesse die

Hauptrolle; eine Fermentwirkung ist ausgeschlossen. Erhitzen auf 56°, sow
frieren ändern an dem Bindungsvermögen des Gehirns für Morphin nichts. –
über die Frage nach der Angewöhnung an das Morphin Aufschluſs zu erl
wurden Verss. gemacht, ob der Organismus bei fortgesetzten Gaben von M
die Fähigkeit gewinnt, das Alkaloid in verstärktem Maſse zu zerstören. Ratte
Tauben wurden monatelang täglich zunächst kleine Dosen (1—2 cg) an Morphin
gegeben, um dieselben allmählich bis auf die bei den akuten Vergiftung
brauchten Mengen von 0,15—0,2 g zu erhöhen, welche ohne Störung lang
vertragen wurden. Es zeigte sich zunächst, daſs bei diesen immunisierten
48 Stunden nach der letzten Injektion alles Morphin aus dem gesamten Orga
verschwunden war. Wurde solchen Tieren nach Ablauf von 48 Stunden die
Dosis von 0,15—0,2 g von neuem verabreicht, so gingen sie unter den Erschein
der akuten Vergiftung ein und enthielten in ihren Kadavern dieselben Meng
Morphin, wie die mit einmaliger letaler Dosis (s. o.) injizierten Tiere. Somit ist
starker Gewöhnung an das Morphin keine stärkere Zerstörung desselbe
Organismus festzustellen. Die Angaben von HIRSCHLAFF, nach welchem
Immunisierung von Kaninchen mit Morphin sich ein Serum gewinnen lasse
Mäuse vor der letalen Dosis an Morphin schützen soll, vermag Vf. nicht z
stätigen. Auch die Leukocytose spielt bei der Angewöhnung an das Morphin
Rolle; die akute Vergiftung bewirkt eine Herabsetzung der Leukocytenzah
portional der Intensität der Vergiftung; während die Tiere sich erholen, stei
Leukocytenzahl erheblich über den Normalwert. Chronische Morphiumzufuhr
nichts wesentliches am Verhalten der Leukocyten. Eine Zerstörung von Mo
durch Eiter aus einem ganz frischen Abszeſs von einem Pferde findet nicht st
Bei der chronischen Morphinvergiftung handelt es sich um eine allmähliche, s
wieder verschwindende Angewöhnung des Protoplasmas, namentlich des der G
zellen, an die Giftwirkung. Bei dieser Angewöhnung nimmt die Bindungsfäh
der Gehirnlipoide für das Morphin zu, und findet gleichzeitig eine vermehrte
störung desselben statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **50**. 453—80. 17/12.
Zürich. Pharmakol. Instit.) KRÜG

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. J. Van Hest, *Beiträge zur Kenntnis der Hefe.* Gute Aussaathefe reso
unmittelbar nach der Vermischung mit Würze keine N-Verbindungen und e
den N-Gehalt der Würze nicht, wogegen minder gute oder vielleicht unz
mäſsig gewaschene Hefe N-Verbb. in diesem Falle resorbiert. Schlechte ode
geschwächte und dadurch viele tote Zellen enthaltende Hefe erhöht den N-G
der Würze, u. noch mehr die künstlich abgetötete Hefe. — Was die Enzymwi
oder Umsetzung des Zuckers ohne Vervielfältigung der Hefezellen anlangt, so k
konstatiert werden, daſs dieser Vorgang in der Tat bis zu einem gewissen P
stattfand, daſs er von der Temperatur unabhängig war, und daſs 1 l. n-Anste
eine hinreichende Menge Zymase in Vorrat hat, um 0,87 g Zucker umzusetze
Die Hefezellen, welche auf zuckerfreiem Nährboden kultiviert werden, bilden Zy
und zwar kann diese angehäuft werden. Die Menge der gebildeten Zymas
nicht abhängig von dem Zymaseverbrauch, sondern scheint vielmehr ein Pro
sein, wovon jede Hefezelle unter bestimmten Lebensverhältnissen eine besti
Quantität erzeugt. Luft oder O erwies sich auch nach diesen Verss. für das L
obergäriger Hefe als unbedingt nötig; jedoch lieſsen sich ohne oder doch minde
mit sehr wenig Luft noch 9 Generationen durchführen, ohne daſs dadurch
Attenuation merklich litt. Selbst die groſse Anzahl toter Zellen war auſserst

den Vergärungsgrad einzuschränken. Es scheint, daſs, je nachdem die Vervielfältigung der Hefe geringer ist, die Zymaseproduktion gröſser wird. Vf. teilt schlieſslich noch seine Beobachtungen mit über die Erscheinungen beim Wachstum von Oberhefe mit sehr viel Luft. (Z. f. ges. Brauw. **26**. 701—6. 757—62.) PROSK.

J. J. Van Hest, *Behandlung obergäriger Deckenhefen.* Vf. bespricht die Behandlung der Deckenhefe durch sog. Absetzen der Hefe und das Waschen obergäriger Hefe. Dabei wurde festgestellt, daſs die Menge N in der um die geernteten Zellen sitzenden Fl. („Hefebier") einem ziemlich groſsen Quantum Trockensubstanz entspricht, und daſs die Menge Hefebier im allgemeinen im Verhältnis so groſs ist, daſs man ziemlich viel Waschwasser brauchen kann, bevor der Gehalt an Trockensubstanz auf weniger als $^3/_4$% gekommen ist. Enthält die Fl. (Bier und Waschw.) $^3/_4$% oder mehr aufgelöste Stoffe, dann entzieht sie den Zellen kein oder sehr wenig N-Verbb., so daſs bei zweckmäſsigem Gebrauch von W. der Hefe durch das Waschen nicht geschadet wird. Dest. W. tötet viele Zellen, weiches W. laugt daraus viele N-Verbb. aus. Durch das Waschen können 20—30% N-Verbb. oder Eiweiſs aus der Hefe im W. aufgelöst werden. Bakterienreiches W. wirkt ebenfalls schädlich. (Z. f. ges. Brauw. **26**. 787—88.) PROSKAUER.

J. J. Van Hest, *Beiträge zur Kenntnis wilder Hefen.* Vf. beschreibt 2 Arten von kleinen Hefen, die sich in getrübten Bieren vorfanden u. in Reinkulturen auf Biere und Würze übertragen diese opalisierend oder trübe machten. Die eine dieser Hefen, *Saccharomyces pinophthorus melodus* (abgeleitet von *πῖνον* Bier, *φθείρειν* verderben, *μῆλον* Apfel und *ὄζειν* riechen) verleiht dem Biere einen apfelartigen Geruch, vergärt Würze unter B. von A. und Gas, von dem nur ein Teil CO_2 ist; der gröſste Teil des Gases ist brennbar mit blauer Flamme. Vf. beschreibt die biologischen u. morphologischen Eigenschaften dieser Art genau, ebenso diejenigen der anderen kleinen Hefe, welche *Saccharomyces pinophthorus enervans* genannt wird. Die Zellen sind noch kleiner als die der ersterwähnten Hefe; sie verderben den Geschmack u. Geruch des Bieres nicht in dem Maſse als diese. Sie produzieren in zuckerhaltiger Fl. viel Gas, selbst unter Abschluſs von Luft. Beide erzeugen auf Milchzuckergelatine S. u. Gas. — Die Hefen kommen vornehmlich mit der Luft in die Würze u. das Bier; sie wurden u. a. in der Luft der Umgebung der Brauerei gefunden. (Z. f. ges. Brauw. **26**. 808—814.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. B. Hart u. **W. H. Andrews**, *Der Zustand des Phosphors in gewissen Nahrungsmitteln und tierischen Nebenprodukten mit besonderer Berücksichtigung der Gegenwart in anorganischer Form.* Es wird allgemein angenommen, daſs Phosphor in Pflanzenstoffen teilweise in organischer Bindung als Nukleoproteïde, Nukleïne, Lecithine und teilweise in anorganischer Bindung als Phosphate des Ca, Mg, K enthalten sei. Von dieser Annahme ausgehend, haben Vff. eine Methode zur Trennung und wenigstens annäherungsweisen Best. der beiden Formen des P. in Nahrungsmitteln und Futterstoffen auszuarbeiten versucht. Zunächst wurden unter Verwendung von gemahlenem, lufttrocknem Hafer die von IWANOW (Ber. Dtsch. botan Ges. **20**. 366; C. **1902**. II. 1001), ZALESKI (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 426; C. **1902**. II. 1002), KOSSEL (Ztschr. f. physiol. Ch. **7**. 9) und ARAKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 84) angewandten Methoden untersucht. 5 g der Probe wurden mit 125 ccm des Extraktionsmittels (1%ige Essigsäure, 0,2-, 0,5-, 1%ige HCl, 0,2- u. 1%ige HCl u. Tannin) verschieden lange Zeit und bei verschiedenen Tempera-

turen unter zeitweiligem heftigem Schütteln behandelt. Nach dem Abs
wurde die Fl. durch trockne Filter dekantiert und der Rückstand ausgewasche
das Filtrat 500 ccm betrug. 200 ccm des Filtrates wurden mit 10 g Ammo
nitrat versetzt, auf 65° erwärmt, 50 ccm gewöhnliche Ammoniummolybdatlsg
gesetzt, 15 Minuten lang auf 65° erwärmt und eine Stunde lang stehen gel
Der Nd. wurde abfiltriert, mit wenig W. gewaschen u. P in demselben als Mg
bestimmt (anorg. P). In weiteren 200 ccm des Filtrates wurde die Gesamtm
des löslichen P nach der NEUMANNschen Methode (Arch. f. Anat. Phys.
ENGELMANN). Physiol. Abt. **97**. 552; C. **98**. I. 219) bestimmt. Der P-Gehal
unl. Rückstandes wurde als unlöslicher organischer P bezeichnet. Es ergab
dafs je nach den Versuchsbedingungen die Mengen der verschiedenen Forme
P beträchtlich schwanken. In einzelnen Fällen ist die gefundene Menge de
organischen P verhältnismäfsig grofs, in anderen verschwindend gering.
weitere Versuchsreihe wurde ausgeführt mit Weizenkleie, Malz, Gerste, Ro
Luzerne, Leinmehl, Lebermehl, getrocknetem Blut und Kuhmist unter Verwe
von 1%iger Essigsäure und 0,2%iger HCl als Extraktionsmittel. In allen F
wo ein grofser Gesamtgehalt an löslichem P gefunden wurde, war auch die M
der anorganischen P entsprechend hoch. In allen Fällen ist der anorganisch
wesentlich verschieden von einem Ammoniumphosphomolybdatniederschlag.
wurde festgestellt, dafs diese Verschiedenheit dadurch hervorgerufen wird, da
in der Molybdatlsg. enthaltene HNO_3 einen spaltenden Einfluſs auf die in de
enthaltenen organischen Phosphorverbindungen ausübt. Bei der Trennung des
nischen P vom anorganischen P mufs deshalb die im Fällungsmittel entha
HNO_3 berücksichtigt werden. Die zuverlässigsten Resultate wurden schliefslic
der folgenden Methode erhalten: 5 g der Probe wurden mit 125 ccm 0,2%ige
15 Minuten lang heftig geschüttelt u. in der anfangs beschriebenen Weise 50
Filtrat gesammelt. 200 ccm desselben wurden mit NH_3 (Lakmus als Indi
neutralisiert, 10 g Ammoniumnitrat zugesetzt, auf 65° erwärmt, mit 2 ccm
(D. 1,2) (dies ist die zur quantitativen Fällung gerade als ausreichend ermi
Menge) und 25 ccm mit NH_3 genau neutralisierte Ammoniummolybdatlsg. ver
15 Minuten lang auf 65° erwärmt und nach einer Stunde filtriert. P wurd
$Mg_2P_2O_7$ bestimmt, dieses nach der Veraschung in HNO_3 gelöst und von n
gefällt, da das zuerst ausgefällte $Mg_2P_2O_7$ durch MgO verunreinigt sein kan
Bei Anwendung dieser Methode wird der hydrolysierende Einfluſs der Reage
auf ein Minimum herabgesetzt, aber der in anorganischer Form vorhandene P
ständig gefällt.

Die Unters. von Nahrungsmitteln und Futterstoffen mittels der beschrieb
Methode ergab folgende Resultate: 1. Futtermittel des Handels vegetabilische
sprungs enthalten keine bestimmbaren Mengen von P in anorganischer Bindu
2. Futtermittel tierischer Herkunft, wie Lebermehl und getrocknetes Blut, sin
solche ebenfalls nahezu frei von anorganischem P. Das Fleischmehl des Ha
dagegen enthält wechselnde Mengen anorganischen P, wahrscheinlich infolge
entsprechenden Gehaltes an Knochen. — 3. Keimendes Korn ist reich an lösli
organischem P. — 4. Beim Keimen von Hafer, Roggen u. Weizen findet (inne
2 Wochen) eine Umwandlung von organischem P in anorganischen P **nicht**
[Vgl. dazu IWANOW (l. c.) und ZALESKI (l. c.).] (Amer. Chem. J. **30**. 470—85.
1903. New-York. Agricult. Exp. Station.) ALEXANDE

Adolf Renard, *Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd.* Im
1882 haben BERT und REGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 1383) beric
dafs *Wasserstoffsuperoxyd* die Fermentation der *Milch* verzögern, aber nicht
heben könne; die Milch soll auf das Superoxyd keine Einw. ausüben. Nach

Vf. ist diese Angabe nicht zutreffend. Wird Milch mit 0,06% H_2O_2 6— 8 Stdn. stehen gelassen, so ist kein Superoxyd mehr vorhanden. Bei gröfseren Mengen H_2O_2 dauert das Verschwinden länger, und von 0,15% an ist noch tagelang in der Milch H_2O_2 nachweisbar. Zum Nachweis koaguliert man 40—50 ccm Milch mittels verd. H_2SO_4, filtriert und schüttelt das Filtrat mit dem halben Volumen Ä. und einigen Tropfen Chromsäure; bei Anwesenheit von H_2O_2 färbt sich der Ä. blau.

Die Gründe für das Verschwinden des H_2O_2 in der Milch sind nicht bekannt; verschiedene Milchsorten haben in verschiedenem Mafse die Fähigkeit, H_2O_2 zu zers. Die Temperatur scheint auf die Zersetzungsgeschwindigkeit keinen Einfluſs zu haben. Gekochte oder auf 75° erhitzte Milch ist ohne Einw. auf H_2O_2. Die Zers. des H_2O_2 unterbleibt auch, wenn man kalte Milch mit H_2O_2 versetzt und dann zum Kochen erhitzt.

Die mit H_2O_2 behandelte Milch ist nicht steril, hält sich aber viel länger unverändert als gewöhnliche Milch. Sie ist mit gutem Erfolge zur Ernährung von Kindern verwendet worden. (Mon. scient. [4] **18**. I. 39—40. Januar.) PRAGER.

A. Zoffmann, *Die Pilze in der Margarine.* Hauptzerstörer der Margarine sind von den Pilzen ein *Schimmelpils* Penicillium und verschiedene Varietäten von *Hefepilzen* Saccharomyces. Sorgsame, dichte Packung, so daſs kein Raum zwischen dem Holz und der Margarine entsteht, und Bedeckung der Oberfläche mit einem Stück nicht durchlöcherten Pergamentpapieres, das direkt aus einer konz. Salzlsg. genommen wird, schützen sehr gut gegen Schimmelpilze. *Naturbutter* wird nur selten von Schimmel angegriffen, die Margarine weit mehr, speziell in der warmen Jahreszeit, da sie viel Kaseïn enthält, auf dem Penicillium gut gedeiht. Man wird daher bei der Emulgierung der Milch besondere Vorsicht anwenden müssen, um die Margarine zu einem möglichst schlechten Nährboden für Schimmelpilze zu machen. Die Hefepilze finden sich meist im Herbst in der Margarine und können in gröfseren MM. so viel CO_2 entwickeln, daſs die Emballage zersprengt wird. Da Rohrzucker und Glykose eine gute Nahrung für Hefepilze sind, ist es immer gefährlich, diese Stoffe der Margarine zuzusetzen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 7. [Jan.] Kopenhagen.)
ROTH-Breslau.

Medizinische Chemie.

Richard Milner, *Über Pigmentbildung und Organisation, speziell in einem extraduralen Hämatom.* Die Ursache aller chemischen Umsetzungen der Farbstoffe ist das umgebende Gewebe; sein Einfluſs wirkt im Thrombus mittelbar und langsam, unmittelbar und schneller in den Zellen selbst. Das Hämoglobin wird entweder noch in den roten Blutkörperchen umgesetzt, oder nachdem es gel. aus ihnen ausgetreten ist. Die erste wesentliche, mkr. deutlich erkennbare chem. Umwandlung ist die Spaltung des Hämoglobins in Hämatoidin und in ein keine Eisenrk. gebendes Hämosiderin. Beide kommen in Lsg. vor, aus der sie sich teilweise abscheiden, Hämatoidin in deutlicher Kristallform, Hämosiderin in scharfkantigen Körnern. Die Abscheidung von beiden kommt im Protoplasma absterbender Leukocyten zustande, vom Hämatoidin aufserdem am Fibrin und vom Hämosiderin I, (demjenigen also, welches keine Eisenreakion gibt) vornehmlich in dem Schatten der zerfallenden roten Blutkörperchen. Der Rest der beiden Lsgg. durchtränkt hauptlich die Fibrinbalken; in ihnen wird ein Teil des Hämosiderins I schon im Thrombus in Hämosiderin II (mit positiver Fe-Rk.) verwandelt u. dieses teilweise körnig ausgeschieden.

Die eingewanderten Leukocyten haben wenig Einfluſs auf die Pigmentbildung.

Die epithelioiden Zellen dagegen verwandeln rascher alles Pigment, einerlei, ob es gel. oder ungel. (z. B. durch Erythrozyten) aufnehmen: Hämoglobin wird Hämatoidin u. Hämosiderin I, letzteres zu Hämosiderin II. Die Lagg. nehmen Zellen feste Formen an. Auch in den fixen Zellen der Dura spielen sich an genommenen Pigmentlagg. dieselben chem. u. physikal. Vorgänge ab. Hämat verschwindet rasch wieder aus den Zellen, teilweise jedenfalls durch Lsg. (ob durch Zerstörung, liefs sich noch nicht entscheiden), Hämosiderin II ist dauerhs (Virchows Arch. **174**. 475—508. Pathol. Inst. Bonn.) Proskaue

Isador H. Coriat, *Die Cerebrospinalflüssigkeit bei Kopfwassersucht*, Die lyse der Cerebrospinalfl. (etwa 900 ccm) eines im Alter von 42 Jahren plöt verstorbenen Hydrocephalen ergab folgendes Resultat: Die Fl. war klar von s gelber Farbe. D. 1,012. Gefrierpunkt —0,65°. Rk. schwach sauer; Spuren Milchsäure vorhanden. Spontane Koagulation fehlte. 1000 ccm der Fl. enthie

Wasser	983,8	KCl	0,65
Trockenrückstand	16,2	K_2O	0,41
Organische Substanzen	10,6	Na_2O	3,52
Asche	5,6	Reduzierende Körper	0,91
Gesamteiweifs	1,18	Gesamt-N	1,26
Extraktstoffe und Salze	15,02	Harnstoff	0,75
Chloride	9,5	Phosphorsäure	0,09
NaCl	6,6441		

Der Farbstoff der Fl. war ein Lipochrom, aber durch seine Unlöslichke Amylalkohol unterschieden von Kühnes Serumluteïn. Die reduzierende Sub war dem F. des Osazons nach Dextrose. Die Gesamtmenge der Eiweifskörpe stand aus Serumglobulin, wofür der Koagulationspunkt 75° und die Ausfällba durch Sättigen mit Magnesiumsulfat sprach; Fibrin, Nukleoproteïd, Albumin, ton, Mucin, Serumalbumin und Fibrinogen waren nicht vorhanden; ebenso fe Brenzkatechin, Cholesterin und Cholin. Ein proteolytisches Ferment konnte gefunden werden, dagegen wurde Stärke in schwach alkal. Lsg. in Maltose geführt. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 111—14. 2/11. 1903. Chem. Lab. o Worcester Insane Hospital.) Krügi

Biberfeld, *Der Einfluſs des Tannins und des Morphins auf die Resor physiologischer Kochsalzlösung im Dünndarm.* Bei Hunden mit Vellascher D fistel wird die Resorption von 0,7—0,9%ig. NaCl-Lsg. bei Ggw. von 1—0,1% Ta verzögert, 0,04% Tannin ist ohne Einfluſs, während 0,1‰ eine deutliche Besc nigung verursacht. Eine zum Teil sehr erhebliche Beschleunigung der Resor bewirkt eine Beimengung von 0,1 ccm Extract. opii aquos. oder 0,01—0,02 Morph. hydrochl. auf 40 ccm der NaCl-Lsg. (Pflügers Arch. **100**. 252—58. 2 1903. Breslau. Pharmak. Inst.) Krügi

R. von Jaksch, *Über die Verteilung des Stickstoffs im Harne bei einem von Phosphorvergiftung nebst vergleichenden Beobachtungen über einige neuere Meth der Harnstoffbestimmung.* Die in der Mitteilung niedergelegten Zahlenwert ansprüchen allein ein klinisches Interesse; hervorgehoben zu werden verdien Ergebnis, dafs die Phosphorintoxikation des menschlichen Organismus zu erhöhten Ausfuhr aller wichtigen Stickstoffformen der Stoffwechselprodukte, besondere auch der Harnsäure, Veranlassung gibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123—47. 5/12. [9/10.] 1903. Prag. Medizin. Klinik d. deutsch. Univ.) Neuber

O. Loewi, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie der Ni*

funktion. II. Mitteilung. Über das Wesen der Phlorhidzindiurese. Phlorhidzin bewirkt bei Hunden starke Diurese, aber keine Vermehrung der NaCl-Ausscheidung mit dem Harne; nachträgliche Injektion von Glucose steigert sowohl die Harnmenge, wie die NaCl-Ausfuhr. Hiernach ist Phlorhidzin kein direktes Diuretikum. Die Diurese kommt durch indirekte Wirkung folgendermafsen zu Stande: Der durch das Phlorhidzin in den Epithelien freigemachte und ins Kanälchenlumen sezernierte Zucker hält vermöge seines Wasseranziehungsvermögens und seiner Schwerresorbierbarkeit das in normaler Menge durch den Glomerulus filtrierte W. im Kanälchen fest und hindert es an der Rückresorption. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **50**. 326—31. 17/12. 1903. Marburg a. L. Pharmakol. Inst.) KRÜGER.

Mineralogische und geologische Chemie.

George F. Kunz u. **Charles Baskerville**, *Einwirkung von Radium, Röntgenstrahlen und ultravioletttem Licht auf Mineralien.* (Vgl. S. 150.) Zur Untersuchung gelangten 13000 Mineralien, worunter eine grofse Zahl Edelsteine aus verschiedenen Sammlungen, und 44 (von 15000 auserlesene) Diamanten von Britisch-Guyana. Das stärkste verwendete Ra-Präparat war von der Intensität 300000 (U = 1); das ultraviolette Licht wurde von starken elektrischen Funken geliefert. Die Mineralien, welche am meisten durch die 3 Strahlenarten zur Phosphoreszenz angeregt werden, sind Willemit und gewisse Diamanten; über diese, sowie über eine Anzahl anderer Mineralien (Calcit, Hydrozinkit, Autunit, Hyalit, Gips, Topas, Wollastonit, Quarz, Turmalin, Sapphir, seltene Erden etc.) werden nähere Angaben gemacht, betreffs deren auf das Original verwiesen sei. Nach den erhaltenen Resultaten kann man die Mineralien in verschiedene Gruppen bringen, je nachdem sie auf keine der drei Strahlenarten oder auf 1 oder 2 oder alle 3 ansprechen; am stärksten und nachhaltigsten phosphoreszieren bläulichweifse Diamanten.

Die Vff. neigen der Ansicht zu, dafs die einzelnen zur Phosphoreszenz angeregten Mineralien (oder Mineralgruppen, wie z. B. Zn-Verbb.) gewisse noch unbekannte Elemente in sehr kleinen Mengen enthalten. Wie bei Elektrizität und Magnetismus aktive Substanzen und beeinflufsbare Substanzen zu unterscheiden sind, so gibt es auch hinsichtlich der Radioaktivität einerseits Stoffe, die selbst aktiv sind, und zweitens solche, welche auf die Radioaktivität ansprechen. — Das Verhalten eines Minerals gegen Ra-, Röntgen- und ultraviolette Strahlen bildet eine so scharfe Charakteristik, dafs es zur Identifizierung derselben (sogar zur Feststellung der Herkunft) verwendet werden kann. Zu vermuten ist, dafs ein eingehendes Studium der Erscheinungen zur Entdeckung einer ganzen Reihe neuer, eigenartiger Elemente führen wird. (Chem. News **89**. 1—6. 1/1. 1904. [6/10.* 1903.] New-York Acad. of Sciences.) MITTASCH.

A. Gorgeu, *Über eine Reihe von künstlichen quadratischen Spinellen des Hausmannittypus. (2. Teil.)* (Fortsetzung von S. 312.) Um die zwischen den regulären u. quadratischen Spinellen vorhandene Analogie in Bezug auf die Substituierbarkeit sowohl im basischen, wie im sauren Anteil noch deutlicher machen, hat Vf. derartige Substitutionen in dem roten Manganoxyd, $Mn_2O_3 \cdot MnO$, auszuführen versucht. Als Ausgangsmaterial benutzte Vf. mehr oder weniger gesättigte Manganite, die er durch häufig wiederholte Einw. der verd. Lsgg. der betreffenden Metallsalze auf pastenförmiges $MnO_2 \cdot H_2O$ darstellte. Diese Manganite wurden sodann auf helle Rotglut erhitzt. Ausgeführt wurde der Prozefs mit Manganiten folgender Zus.: $MgO \cdot 4MnO_2$, $ZnO \cdot 3MnO_2$, $CdO \cdot 5MnO_2$, $NiO \cdot 5MnO_2$, $CuO \cdot 4MnO_2$, $CoO \cdot 6MnO_2$, $Fe_2O_3 \cdot 12MnO_2$, $BaO \cdot 4—5MnO_2$ und $K_2O \cdot 5MnO_2$, aufserdem mit einem Kobalt-

manganit, in dem auch ein Teil des MnO_2 durch CoO_2 ersetzt worden war. liche Manganite mit Ausnahme von $CoO \cdot 6MnO_2$, welches bei gewöhnliche peratur gewonnen wurde, sind bei Wasserbadtemperatur dargestellt worden. Glühen dieser Manganite entstanden amorphe Produkte, bei denen entwe basische oder der saure oder gleichzeitig der basische und saure Anteil de Oxyds $Mn_2O_3 \cdot MnO$ teilweise durch ein anderes Metalloxyd ersetzt war, ob das Verhältnis 3:4 der Metallatome zum O in irgend einem Fall eine A erfahren hätte. Die ersten 6 Manganite lieferten Prodd. der Zus. $RO \cdot Mn_2$ Manganit $Fe_2O_3 \cdot 12MnO_2$ ging in ein Prod. der Zus. $MnO \cdot R_2O_3$, der bei Was temperatur dargestellte Kobaltmanganit in ein solches der Formel $RO \cdot R_2O$ Die Manganite des Ba und K endlich lieferten Prodd., die mit den übrigen Analogie zeigten. — Die in einigen Hausmanniten aufgefundenen 4—7% oder anderer Metalloxyde dürften diesen Mineralien nicht mechanisch beig sein, sondern in ihnen einen Teil des Mn_3O_4, bezw. MnO vertreten. (Bu Chim. Paris [3] **29**. 1167—74. 20/12. 1903.) DÜSTERB

F. Osmond und **G. Cartaud**, *Über Meteoreisen.* Nach einem Diagram welchem die Temperatur als Ordinaten, der Gehalt an Nickel als Abcsisse tragen ist, sind Mischungen mit einem Ni-Gehalt von weniger als 12% feste gesättigte Lsgg. von Ni in α-Eisen u. entsprechen kubischem Meteoreisen, armem *Kamasit*. Bei einem Gehalt über 43% hat man eine homogene ni gesättigte Lsg. von Fe in kristallisiertem α-Nickel vor sich. Solche Meteorite selten. Die dazwischen liegenden Gemische sind gesättigte feste Lsgg. D mit 43% Ni ist *Taenit*. Dieser umfaßt alle oktaedrischen Meteoreisen. *Pl* eine eutektische Mischung von *Kamasit* und *Taenit*. Die Meteoreisen entsp gemäß der Langsamkeit des Abkühlens, dem normalen Gleichgewichtsz zwischen Eisen u. Ni, unsere terrestrischen Mischungen sind metastabil. (l'Acad. des sciences **137**. 1057—59. 14/12. 1903.) MEUS

Analytische Chemie.

K. Andrlik und **V. Staněk**, *Über die Methode von Kovář zur Bestimmu scheinbaren Trockensubstans.* Nach dem Vorschlag von KOVÁŘ (Zeitschr. f. Ind. Böhm. **26**. 63) kann man sich an Stelle von Pyknometern zur Best. der baren Trockensubstanz in Säften und Sirupen auch gewöhnlicher 100 ccm-Kö bedienen, deren Volumenfehler, vorausgesetzt, daß sie $\pm 0{,}4$ ccm nicht übers durch Anwendung von Korrektionstaren auszugleichen sind. Bei D. 1,04—1, man für je 0,1 ccm Volumendifferenz eine Tara von $0{,}1 \times 1{,}06$ g, bei D. 1,37- eine von $0{,}1 \times 0{,}42$ g anzubringen. Bei einem einmal korrigierten Kölbchen D. der Fl. dann direkt abzulesen. Zur direkten Best. der Saccharometergrad Benutzung von Tabellen hat KOVÁŘ ferner passende Gewichtssätze vorgesch die für die Grade von 10—24 und 70—90 justiert sind und ganze, Zehnte Hundertstelgrade angeben. Vff. haben bei einem Vergleich des KOVÁŘschen des üblichen Pyknometerverf. gefunden, daß nur sehr geringfügige, für die nicht in Betracht kommende Differenzen auftreten, und daß die Best. der Tr substanz nach KOVÁŘ in Anbetracht der namhaften Zeitersparnis für die tech Kontrolle bedeutende Vorteile besitzt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 15 Dez. 1903. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) M

Ernst Ruppin, *Zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase* bedie der Vf. des App. von KNUDSEN, welcher aus einem etwa 1 Liter fassendem

rischen Gefäfs besteht, das nach oben und unten in Rohre übergeht, von denen jenes durch einen Dreiweghahn, dieses durch einen solchen mit einfacher Bohrung geschlossen wird. Am unteren Rohransatz ist noch ein seitliches Knierohr befestigt, durch welches die zu untersuchende Fl. in das grofse Gefäfs gebracht werden kann. An dem unten befindlichen Hauptrohr bringt ein Gummischlauch die Verb. mit einem Quecksilbergefäfs, durch das der ganze App. ausgepumpt werden kann, zu Wege. Die angeführten Analysen zeigen, dafs man CO_2 hinreichend genau bestimmen kann, wenn man unter Entw. von H_2 die Kochtemperatur auf 90° hält. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 117—20. 2/1. [28/10.] 1903. Kiel. Lab. f. intern. Meeresforschung. Hydrogr. Abt.) MEUSSER.

H. Causse, *Über die Trennung und Bestimmung des Eisens und der Phosphorsäure im Wasser.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1229—32. 20/12. 1903. — C. **1903**. II. 1471.) DÜSTERBENN.

R. Silberberger, *Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten.* Der Behauptung SILBERBERGERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2755; C. **1903**. II. 848), dafs man bei der LUNGEschen Pyritanalyse erheblich zuviel Schwefel findet, hat LUNGE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3387; C. **1903**. II. 1209) bisher nur die Tatsache entgegengestellt, dafs sein Verf. seit mehr als 20 Jahren unbeanstandet in Hunderten von Laboratorien fast täglich benutzt worden ist. — Der Vf. erinnert demgegenüber daran, dafs auch die notorisch falsche Resultate liefernde Eisentitration mit Permanganat in salzsaurer Lsg. 15 Jahre lang als zuverlässig galt, und wiederholt nochmals, dafs es weder ihm, noch KÜSTER und THIEL geglückt ist, nach der LUNGEschen Methode bei nur einmaliger Eisenfällung schwefelsäurefreie Ndd. zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4259—60. 29/12. [Nov.] 1903. Wien.) STELZNER.

Hans H. Pringsheim, *Über ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd.* Nach DITTRICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3385; C. **1903**. II. 1215) kann man, ohne Benutzung eines Bombenrohres, die Halogene in organischen Verbb. durch Oxydation mit Persulfat bestimmen. — Auch das Verschmelzen der Proben mit Na-Superoxyd führt schnell und mit gröfster Genauigkeit zu dem gleichen Ziel. Behufs Erzielung eines glatten Reaktionsverlaufes ist es hierbei jedoch erforderlich, Substanzen mit 75 und mehr % C + H mit der 18fachen, solche mit 50—75 % C + H mit der 16fachen Menge Na-Superoxyd zu mischen. Substanzen, welche nur 25—50 % C + H enthalten, vermengt man mit dem halben, solche mit noch weniger C + H mit dem gleichen Gewicht einer C- und H-reichen Verb., z. B. Zucker oder Naphtalin, und verwendet dann wieder die 16—18fache Menge Na-Superoxyd. — Zur Ausführung der Analyse werden 0,2 g Substanz + dem nötigen Superoxyd in einen Stahltiegel von 3,5 cm Höhe und 3 cm Durchmesser eingefüllt, der in einer Porzellanschale steht und bis etwa $^1/_2$ cm von seinem oberen Rande von k. W. umgeben ist. Dann wird die M. durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes durch das im Tiegeldeckel befindliche Loch entzündet. Sobald die Rk. vorüber ist, wird der Tiegel nebst Deckel in das W. gelegt, die Schale mit einem Uhrglas bedeckt und so lange erwärmt, bis die Schmelze, abgesehen von einigen Kohlenteilchen, in Lsg. gegangen ist und die O-Entw. aufgehört hat. Hierauf wird der Tiegel entfernt und die filtrierte Lsg. in überschüssige wss. schweflige S. eingegossen, welche gleichzeitig entstandene Halogensäuren und -persäuren reduziert. Dann wird mit HNO_3 angesäuert und die jetzt etwa 500 ccm betragende Fl. mit $AgNO_3$ ausgefällt. — Wie die Beleganalysen mit Jodoform, CHJ_3, p-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2$, Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4O_4Br_2$, 2,6-Dibrom-p-nitranilin, $C_6H_4O_2N_2Br_2$,

p-Chlorpropanil, $C_9H_{10}ONCl$, und Chloranil, $C_6O_2Cl_4$, zeigen, gibt das neue bei den verschiedensten Klassen von organischen Halogenderivaten ausgezei Resultate. Auch der *Schwefel* läfst sich in ganz ähnlicher Weise besti bezüglich des Stickstoffs sind die Verss. noch nicht abgeschlossen. (Ber. chem. Ges. **36**. 4244—46. 29/12. [15/11.] 1903. Cambridge. Mass.) STELZ

Martin Krüger, *Zur Methodik der Ammoniakbestimmung.* (*Erwiderung Herrn O. Folin.*) Gegenüber FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 477—78; C. II. 1263), welcher für sich und SHAFFER die Priorität der Methode von K und REICH zur *Bestimmung des Ammoniaks im Harne* (Ztschr. f. physiol. C 165—82; C. **1903**. II. 605) in Anspruch nimmt, stellt Vf. fest, dafs die M bereits am 2. August 1902 in Breslau, Druck von TH. SCHATZKY, als Inau Dissertation publiziert ist, während die erste Mitteilung über denselben Gege von gegnerischer Seite aus in dem am 1. Januar 1903 erschienenen Hef American Journal of Physiology sich befindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **4** 19/12. 1903. Charlottenburg.) KRÜ

H. Hibbert und **J. J. Sudborough**, *Bestimmung von Hydroxylradikale* Anwendung der von TSCHUGAEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3912; C. 1 14) angegebenen Methode wurden aus den folgenden Gründen keine befriedi Resultate erhalten: 1. geht durch das Kautschuk, auch wenn es mit Kol überzogen ist, allmählich Feuchtigkeit hindurch; 2. ändert sich der Dam des Äthers bei geringen Temperaturschwankungen aufserordentlich; 3. ab die GRIGNARDsche CH_3·MgJ-Lsg. langsam atmosphärischen O. — Das fo Verf. ist von den genannten Mängeln frei. Statt gewöhnlichen Äthyläthers l man trocknen Amyläther u. verwendet eine gewöhnliche, mit doppelt durchb Kautschukstopfen versehene Flasche, welche an ein mit trocknem Hg g LUNGEsches Nitrometer angeschlossen ist und aufserdem mit einem durch Hahn zu verschliefsenden Glasrohr in Verb. steht, so dafs die im App. befi Luft durch trocknen N verdrängt werden kann. Die Lsg. der zu untersuc *Hydroxylverbindung* in Amyläther wird in die Flasche u. eine Lsg. des GRIG schen CH_3·MgJ gleichfalls in Amyläther in ein kleines Glasgefäfs gebracht dem die Temperatur konstant geworden, werden die beiden Lsgg. gemischt und β-Naphtol, Resorcin, o-Nitrophenol, Acetoxim, Desoxybenzoin u. Chlora lieferten befriedigende Resultate; Hydrochinon gibt etwas zu niedrige Wert vermutlich auf seiner geringen Löslichkeit in Amyläther beruht. (Proc Chem. Soc. **19**. 285—86. 31/12. [16/12.*] 1903.) HE

R. H. A. Plimmer, *Abscheidung und Bestimmung des Silbercyanids und chlorids.* Frisch niedergeschlagenes *Cyansilber* ist zwar in k. verd. HNO_3 un sich aber leicht in der sd. S. unter Entw. der theoretischen Menge HCN man das entwickelte Gas in $AgNO_3$-Lsg. ein, so bildet sich ein Nd. von dessen Gewichtsmenge der verwandten Probe gleich ist. Das Verhalten erm eine quantitative Trennung des Cyansilbers von Chlorsilber. Ist das Cya zuvor bei 100° getrocknet, so setzen die entstandenen harten Klumpen dem L mittel einen gröfseren Widerstand entgegen, und bei längerem Kochen oxydi S. mit zunehmender Konzentration einen geringen Betrag des Cyanwass (Proceedings Chem. Soc. **19**. 285. 31/12. [16/12.*] 1903.) HE

B. Glasmann, *Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung des eines rohen Nitrotoluols an p-Nitrotoluol.* Die Methode beruht darauf, dafs zu bestimmende rohe Nitrotoluol zu Toluidin reduziert u. dieses durch Beha mit äth. Oxalsäurelsg. in seine Bestandteile zerlegt. Die Best. des Geh

Paratoluidin geschieht dabei aber nicht, wie ROSENSTIEHL (Ann. Chim. Phys. **26**. 249) angegeben hat, durch Titration des Rohtoluidins mit der im Titer sehr labilen äth. Oxalsäurelsg., sondern in der Weise, daſs man das gefällte p-Toluidinoxalat durch Filtration von dem in Lsg. verbliebenen o-Isomeren trennt, es in W. löst und mit einer $^1/_{10}$-n. NaOH unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Die Reduktion des zu analysierenden Nitrotoluols geschieht mit Eisenfeile und konz. HCl 1,19. Die Resultate, welche Vf. nach dieser Methode mit Mischungen des chemischen reinen p-Nitrotoluols und o-Nitrotoluols erhalten hat, zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4260—61. 29/12. [8/12.] 1903. Odessa. Privatlab.) HÖNIGSBERGER.

E. I. Van Itallie, *Gekochte oder ungekochte Milch.* Während es mit Hilfe von Guajaktinktur in vielen Fällen nicht möglich war, gekochte und ungekochte Milch voneinander zu unterscheiden, erwies sich die von STORCH (Pharmaceutisch Weekblad **39**. 91; vgl. C. **1902**. I. 676) angegebene Probe mit H_2O_2 u. p-Phenylendiamin als auſserordentlich zuverlässig; ungekochte Milch liefert mit diesen Reagenzien sofort eine blaue Färbung. — Pasteurisierte Milch verhält sich bei beiden Rkk. wie ungekochte Milch; das Ferment, welches wahrscheinlich die Ursache der Rk. ist, scheint erst bei 80° getötet zu werden. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 1103—4. 26/12. 1903. Leiden.) HENLE.

Lintner, *Über die Bewertung der Braugerste nach der Analyse.* Die Analyse der Gerste läſst sich vorteilhaft neben dem Mälzungsvers. zur Bewertung verwenden. Braugerste soll nicht mehr als 15% Wassergehalt enthalten. Zu den wichtigsten Bestandteilen der Gerste gehört das Stärkemehl; es liefert hauptsächlich das Extrakt. Leider haben wir keine genaue und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung der Stärke. Man vermag zwar den Einfluſs der sog. Gummikörper oder Pentosane auf das Resultat der Stärkebest. bis zu einem gewissen Grade zu eliminieren, jedoch macht dies die Analyse zu einer komplizierten, zeitraubenden u. für praktische Massenbestimmungen nicht mehr anwendbaren. Man muſs also auf die Best. des Stärkegehaltes für die Praxis verzichten. — Die Extraktbestimmung unter Aufschlieſsung der Stärke mit wss. Diastaselsg. oder Malzauszug könnte einen guten Anhaltspunkt für die Bewertung bieten. Zahlreiche Bestimmungen haben ergeben, daſs der Extraktgehalt der Gerste nicht wesentlich abweicht von dem des zugehörigen Malzes. Um regelmäſsig ausgeführt zu werden, dürfte aber auch die Extraktbest. zu hohe Anforderungen an Zeit und Arbeitskraft stellen. — Die Grenzen des Eiweiſsgehaltes einer guten Braugerste wurden durch die Verss. der wissensch. Station in München v. J. 1878 bei 9—12% liegend bezeichnet; als besonders wünschenswert wird ein solcher von 10,5% angegeben. Nach neueren Verss. hält HAASE die Best. des N-Gehaltes der Gerste für die wichtigste, da durch diesen der Brauwert einer Ware bestimmt wird. Der Eiweiſsgehalt darf 10% nicht übersteigen, als äuſserste Grenze gelten 11%, darüber hinaus ist die Gerste als Brauware zu verwerfen. Diese Ergebnisse darf man aber nicht für alle Gerstensorten verallgemeinern, da anderwärts (Bayern) mit Gersten von 11 und 12% Eiweiſsgehalt sehr wohlschmeckende und haltbare Biere gewonnen wurden. Inwieweit ferner der Angabe von BAUER, wonach Gersten mit über 11% Eiweiſs Malze mit höchstens 76% Extrakt in der Trockensubstanz zu geben pflegen, eine allgemeinere Gültigkeit zukommt, läſst sich vorläufig nicht beurteilen. JALOWETZ und STOKLASA traten dieser Behauptung entgegen. Vf. empfiehlt, die N-Best. regelmäſsig auszuführen. — Ebenso verdient die Sortierung mittels des STEINECKERschen Siebes volle Beachtung. Vf. bespricht schlieſslich den Wert der Ermittlungen von „Mehlkörperbeschaffenheit“ nach der Schnittprobe im Korn und

die Best. des „Hektoliter- und Tausendkörnergewichts", letztere läf keinen Schluſs auf feinere Qualitätsunterschiede zu. — Die analytischen Grur zur Bewertung der Gerste sind demnach zwar gegeben, aber über die Verw derselben zu einer in Zahlen ausdrückbaren Bonitierung müssen noch weit fahrungen gesammelt werden. (Z. f. ges. Brauw. **26**. 729—35. Mittlg. wiss. Brauerei. München.) Prosk

J. F. A. Pool, *Einiges über die Phenolreaktion von Jacquemin und ihre dung zum Nachweis von Nelkenöl im Zimtöl.* Es wurde das Verhalten versch aromatischer Verbb. gegen Anilinlsg. und NaOCl untersucht. Blaufärbung d trat ein bei Anwendung der folgenden Verbb.: Triaminophenol, Thymol, Cl Guajakol, Eugenol, Salol (erst beim Erwärmen), o- u. p-Phenolsulfosäure; blieb aus bei Verwendung von Menthol, Vanillin, Resorcin, Brenzkatechin, säure, Anisol, Anethol, Anissäure, Phenacetin, Salicylsäure, Pyrogallol, Phlorc In erster Linie scheint hiernach für das Auftreten der Rk. die Ggw. eine OH-Gruppe erforderlich zu sein. — Da *Zimtöl* keine oxyaromatischen Ver unbesetzter OH-Gruppe enthält, so kann man mit Hilfe der Jacquemi Phenolrk. eine Verfälschung desselben mit Nelkenöl nachweisen. Verset 1 ccm einer verd. Anilinlsg. mit so viel NaOCl-Lsg., daſs die Fl. eine violett besitzt, und fügt alsdann einen Tropfen Zimtöl hinzu, so erhält man beim Sc eine schmutzigviolette, trübe Fl., die nach dem Verdünnnen mit W. ei violettes Filtrat liefert. Bei Verwendung von Nelkenöl resultiert unter de Umständen ein dunkelgrünes Filtrat; ebenso verhält sich ein Gemisch von und Nelkenöl. Eine Verfälschung mit ca. 5% Nelkenöl kann auf diese Wei deutlich festgestellt werden. (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 1101—3. 26/12 Batavia.) Hi

M. K. Bamber, *Bestimmung von Verfälschungen im Citronellöl.* Man s ein Gemisch von 2 ccm reinen, säurefreien Kokosnuſsöls mit 2 ccm des zu suchenden *Citronellöls* in einem graduierten Gefäſs 1 Minute lang mit 83%ig. A (D^{30}. 0,8273) und bringt das Ganze alsdann für $^1/_2$—$^1/_1$ Minute Centrifuge. Nach dem Centrifugieren befinden sich die ursprünglich im Cit enthaltenen Verunreinigungen im Kokosnuſsöl; das Volumen des letzteren, dert um 2 ccm, stellt die Verfälschung dar. — Zur Vermeidung von Irrtüme aus der Benutzung verschieden starken A. resultieren könnten, empfiehlt die unbekannte Probe mit einem Öl von bekannter Qualität zu vergleichen. Best. wird zweckmäſsig bei 29—30° ausgeführt und nimmt nur 3—4 Min Anspruch. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 292. 31/12. [16/12.*] 1903.) Hi

Technische Chemie.

K. Abraham, *Das Prinzip der Schraubenwirbelströmung in Anwendu ununterbrochene chemisch-technische Vorgänge.* Vf. zeigt, daſs schädliche Misc bei vielen kontinuierlichen Prozessen nur durch das Zustandekommen von Sch wirbelströmungen, d. i. auſser einer kreisenden noch eine fortschreitende Bew verhindert werden, erörtert den Vorgang an verschiedenen praktischen Be und weist darauf hin, daſs die Anwendung des Prinzips der Wirbelströmung sehr vielseitige ist, und daſs das Prinzip in der Technik mehr Beachtung v als bisher. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1291—1303. Dez. Vortrag, gehal d. intern. Kongr. f. angew. Chem.) M

F. Wittmann, *Über die Zusammensetzung der Schlacken bei der Ferrom*

erzeugung. Für die Erzeugung von Ferromangan ist angeblich am geeignetsten eine möglichst basische Schlacke, doch ist der Begriff „Basicität der Schlacke" durchaus nicht klargestellt. Um die beste Schlackenzus. für einen bestimmten Fall zu ermitteln, dürfen nur Schlacken desselben Hochofens miteinander verglichen werden. Vf. teilt einige solcher Analysen von bei der Ferromanganerzeugung erhaltenen Schlacken aus den Jahren 1890—1899 mit und faßt die Ergebnisse seiner Unterss. folgendermaßen zusammen: 1. Die Zus. einer für die Ferromanganerzeugung günstigen Schlacke läßt sich nicht nach den bisherigen Methoden von PLATZ (Verhältnis von Kieselsäure und Tonerde zu den übrigen Basen) oder MRÁZEK (Verhältnis des Sauerstoffs der SS. zum Sauerstoff der Basen) berechnen; auch bildet die Schwerschmelzbarkeit der Schlacke kein Merkmal für die richtige Zus. derselben. 2. Maßgebend hierfür ist nur die Summe von CaO + MgO + BaO, wobei diese Bestandteile in % der zu erwartenden Schlacke ausgedrückt werden. 3. Es wird sich dabei, unter sonst gleichen Verhältnissen, wahrscheinlich immer ein Punkt finden, wo eine weitere Erhöhung des Kalkzuschlags nutzlos und infolge der Materialvergeudung und der durch die Schwerschmelzbarkeit der Schlacke hervorgerufenen Betriebsstörungen sogar schädlich ist. (Stahl u. Eisen **24**. 14—16. 1/1.) ROTH-Breslau.

Leon Guillet, *Über Konstitution und Eigenschaft des Siliciumstahls.* Vf. unterscheidet nach mikrographischen Unterss. 3 Gruppen. Die erste mit einem Siliciumgehalt von 0—5% zeigt gleiche Struktur mit Kohlenstoffstahl und enthält das Si gel., an der zweiten mit 5—7% erkennt man Perlit und Graphit; dieser ist häufig von mehr oder weniger deutlichen Flecken unbekannter Natur umgeben. Bei der dritten Gruppe, mit rund 7% mehr Si ist der C als Graphit vorhanden, und man sieht weiße Stellen, neben einzelnen glänzenden Teilchen in der Nähe des Graphits. Diese erwiesen sich als Fe_2Si. In anderen fanden sich sehr reine Kristalleinschlüsse der Formel FeSi. Stahl mit 0,2% C u. weniger als 7% Si oder 0,9 C u. weniger als 5% Si zeigt sich widerstandsfähiger bei Belastung und hat höhere Elastizität als solcher von gleichem Gehalt an C ohne Si. Der Stoßwiderstand ist nicht viel größer, aber die Härte. Wenn man bei 900° glüht, wird der Stahl weich, u. nach längerer Zeit wird C als Graphit abgeschieden, während die Zerbrechbarkeit zunimmt. Nur solcher Stahl mit weniger als 5% Si kann nutzbar verwertet werden, er ist nach der Härtung widerstandsfähiger gegen Stoß, u. diese Eigenschaft wächst mit dem Gehalte an C. Es bestehen gewisse Unterschiede zwischen der Konstitution des Ferrosiliciums der Industrie und Siliciumstahls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1052—54. 14/12. 1903.) MEUSSER.

G. S. Lichowitzer, *Die Frage der Bewertung und Einteilung der Abwässer der Rübenzuckerfabriken nach ihrer chemischen Zusammensetzung.* Vf. weist auf die Wichtigkeit einer genauen, bis jetzt noch sehr unvollkommenen Kenntnis der chemischen Zus. der Zuckerfabriksabwässer hin. Um diese Lücke auszufüllen, hat Vf. die einzelnen Abwässer der von ihm geleiteten Fabrik in eingehender Weise untersucht und regt ähnliche anderweitige Unterss. an. Die gewonnenen Resultate werden ausführlich mitgeteilt (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1277—88. Dez. Vortrag, geh. auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem.) MACH.

Friedr. Weyr, *Über die Verarbeitung von Sirupen in der vergangenen Kampagne.* Unter Benutzung von mit Rührwerken versehenen Wannenkristallisatoren wurden die Grünsirupe auf verschiedene Weise aufgearbeitet. Die hierbei gemachten Beobachtungen, die verschiedenen Ausbeuten und die Zus. der gewonnenen Prodd. werden mitgeteilt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 166—68. Dez. 1903. Hulín.) MACH.

A. Herzfeld, *Bericht, betreffend Lagerungsversuche mit Rohzucker.* Durch gedehnte Lagerungsverss., die nach einem einheitlichen Programm und u Berücksichtigung aller irgendwie einflufsreichen Umstände im grofsen an 7 schiedenen Lagerungsstätten vorgenommen wurden, sollte über die Lagerfähig der verschiedenen Rohzucker Aufklärung erlangt werden. Die Verss. haben erge dafs die Phenolphtaleïnalkalität der Zucker beim Lagern in allen Fällen genommen hat, und zwar meistens um so schneller, je geringer gleichzeitig Lakmusalkalität war. Solange die Zucker phenolphtaleïnalkal. waren, tr nennenswerte Invertzuckermengen nicht auf. Mit abnehmender Alkalität steig Durchschnitt das Reduktionsvermögen, das mit Einsetzen der sauren Rk. durch höher wird. Zu den Graden der Acidität besteht jedoch keine scharfe Bezieh mehr, da die B. des Invertzuckers nach der Stärke der Infektion verschieden s zunimmt. Im allgemeinen scheint der Wert der Zucker mit der Abnahme Phenolphtaleïnalkalität geringer zu werden. Die sauren Zucker waren säm weniger wert als die alkal. Als Ursache des Alkalitätsrückgangs kommt im wes lichen der Einfluſs von Lebewesen in Betracht. Ein Einfluſs des Gehaltes CaO,SO_3 oder des Reduktionsvermögens ohne Bleiessigklärung ist nicht zu erken Ebensowenig bestehen Beziehungen zwischen Farbe und Rk. Auch der Gehal W. (stark feuchte Zucker waren nicht benutzt worden) scheint die Haltba nicht wesentlich zu beeinflussen. In Säcken hielten sich die Zucker besser al Haufen, was in der Praxis lange bekannt ist. Die phenolphtaleïnalkal. Zu hielten sich mit beiderseitigen vereinzelten Ausnahmen besser als die sauren. der gleichzeitig von ZETTNOW vorgenommenen bakteriologischen Unters. Lagerungszucker, über die gesondert (Anhang 3) berichtet wird, wird die schle Haltbarkeit der Zucker durch einen Gehalt an Pilzen veranlafst, die sich in a Zuckern nur ausnahmsweise vorfinden. In Ermanglung einer brauchbaren Met zur Unters. der Zucker auf invertierende Pilze wird vorläufig die Alkalität Mafsstab für den Infektionszustand gelten müssen, obwohl diese in manchen Fä versagt. Da die Infektion mit Pilzen ausschliefslich den Qualitätsrückgang ursacht, ist auf eine in dieser Hinsicht zweckentsprechende Lagerung der Rohrzu mehr als bisher Rücksicht zu nehmen.

In Anhang 1 bespricht C. STIEPEL die einschlägige Literatur. In Anhang 2 we die Angaben der Versuchsstellen über Art u. Lagerungsbedingungen der Rohrzu wiedergegeben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1201—77. Dez. Vereinslab.) M

Maurice Lambert, *Die schnelle Kristallisation ohne Bewegung.* Vf. skiz das seit 4 Jahren in der Zuckerfabrik Toury eingeführte Verf., das auf dem Pri beruht, die unreine Mutterlauge von den erhaltenen Kristallen in geeign Kristallisatoren durch Abtropfen zu trennen und die Kristalle (durch den Saft 2. Saturation) wieder aufzulösen; die Lsg. besitzt dann einen so hohen Reinh quotienten, dafs man daraus ganz reine Kristallisation erzielen kann. Das hat sich sehr bewährt. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1303—5. Dez. Vortrag, auf d. intern. Kongr. f. angew. Chem.) MAC

Ernest Milliau, *Über tunesische Olivenöle.* Die Nutzbarmachung flüssigen Rückstände („Margines"). Die „*Margine*" genannte schwärz und säuerliche Fl., die in den Zisternen (enfers) nach der Dekantation des Oli öles zurückbleibt, enthält im Liter:

Trockensubstanz, bei 100° bestimmt	175,8 g	Gerbstoffe	0
Mineralstoffe	24,23 „	Stoffe, die FEHLINGsche Lsg. reduzieren	10
N-Substanz	3,98 „	Gummi- und Schleimsubstanzen	27
Fettsubstanz	Spuren		

Es dürfte sich nun rentieren, aus diesem Abfallprod. die Mineralstoffe, die hauptsächlich aus Kalisalzen bestehen, zu gewinnen. Zu diesem Zwecke empfiehlt Vf. das Eindampfen der Fl. in PORION-Öfen, bezw. nach dem VINCENTschen Verf., d. h. nach Methoden, die der Verwertung der Zuckerrübenschlempe entsprechen. Man erhält schliefslich ein Salz oder eine poröse Kohle, aus der sich durch einfaches Waschen mit W. das Kalisalz ausziehen läfst. Man engt auf 40° Bé. ein, scheidet in schmiedeeisernen Kristallgefäfsen KCl ab und gewinnt in Eindampfkesseln schliefslich eine weifse Pottasche, die getrocknet und calciniert mit den besten Rübenschlempenpottaschen den Vergleich aushält. — Konservierung der tunesischen Olivenöle. Verss. mit 2 Ölen, die noch weitergeführt werden sollen, ergaben folgendes:

Öl von:	Ursprüngliche Acidität:	Acidität nach einem Jahr:		
		naturell	mit Pfeffer	mit Nelke
Sfax (Chemlali)	0,80	0,90	3,00	0,86
Tunis (Chetoui)	0,30	0,40	2,35	0,47

Demargarinierung der tunesischen Olivenöle. Dieselben bilden im Vergleich zu den europäischen Ölen schon bei einer verhältnismäfsig hohen Temperatur feste Ausscheidungen, da sie besonders reich an festen Fettsäuren sind. Um sie von diesen zu befreien, empfiehlt Vf., ähnlich wie man beim Cottonöl das sog. Winteröl bereitet, die Öle mit W. von 10° zu kühlen, durch Filterpressen zu geben und so ein weniger leicht erstarrendes Öl und einen Kuchen von Olivenmargarin zu gewinnen. Dieses letztere Prod. könnte man z. B. den Speiseölen und auch den demargarinierten, zu Genufszwecken dienenden Cottonölen zusetzen. (Bulletin de la Direction de l'Agriculture et du Commerce, Tunis 1903, 488; Seifensiederzeitung **31**. 7—8. 6/1. und 30—31. 13/1.) ROTH-Breslau.

P. Pastrovich, *Versuche zur Herstellung von Stearin aus Fettsäuren mit Hilfe von Alkohol.* Vf. berichtet über Verss. aus dem Jahre 1888, die bezweckten, *Stearin-* und *Ölsäure* durch A. so zu trennen, dafs die Ausbeute an Stearin eine höhere war als die durch das gewöhnliche Preſsverf. erzielte. Zu den Verss. wurden je 100 kg Fettsäuren *(Talg-, Preſstalg-, Knochenfett-* und *Palmölfettsäure* sowie *Talg-* und *Preſstalgfettsäuren)* geschmolzen in die $2^1/_2$- bis 3fache Menge verd. A., D^{15}. 0,872 bis 0,885, eingegossen, wobei Lsg. eintrat, und dann 12 Stunden zur Kristallisation stehen gelassen. Der Kristallbrei wurde durch eine Filterpresse getrieben und der Presseninhalt mit verd. A. derselben Stärke gedeckt. Aus den Preſskuchen, die so ziemlich aus gleichen Teilen Stearin und A. bestanden, sowie aus dem den gröfsten Teil der Ölsäure gel. enthaltenden Ablauf der Filterpresse wurde der A. entweder mittels strömenden Dampfes oder durch Kochen mit W. abgetrieben, und der so erhaltene sehr verd. A. teils zum Verdünnen hochgradigen A. verwendet, teils rektifiziert. Die Ausbeuten an Stearin, die durch Beschleunigung der Kristallisation etwas erhöht wurden, betrugen als erstes Prod. 80—95% der überhaupt erreichbaren Ausbeute; die EE. der Stearine fielen im allgemeinen befriedigend aus. Mit dem Sinken der Ausbeute an Stearin steigt im allgemeinen der Titer desselben und umgekehrt. Der rötliche Stich, den sämtliche Stearinproben mehr oder weniger zeigten, verschwand beim Zusammenrühren derselben mit Chinaclay (2—10%). Die Frage nach den Verlusten an A. liefs sich noch nicht genau beantworten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 1—3. Jan.) ROTH-Breslau.

Paul Wengraf, *Über die Anreicherung von unverseifbarem Fett im Extraktöl.* Im Anschluſs an die Arbeit von KASSLER: „Über die Verwertung der Walkwässer", (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 279; C. **1903**. I. 64) verweist Vf. auf die bisher

unerklärliche Beobachtung, daſs die Extraktöle, d. h. die aus den Waschwä der Gewebe durch Ansäuern (Zerstören der gebildeten Seife mittels H_2SO_4) wi gewonnenen Öle, einen erhöhten Gehalt an unverseifbarem Öl zeigen. Damit verschiedene Miſsstände für die Fabrikation, z. B. Vergröſserung der Wascha verbunden. Die Unters. ergab, daſs durch irgend welche chemische Prozess verseifbare Bestandteile nicht entstehen. Vielmehr ist diese Anreicherung Extraktöle an unverseifbarem Fett wohl nur so zu erklären, daſs die bei der F kation sich ergebenden Abfälle durch Abtropfen der Öle, durch Umwickeln Zapfen mit Flug u. s. w. in Berührung mit den Schmierölen (Mineralöle) kom ja vielfach direkt mit diesen getränkt und zum Putzen der Maschinen be werden. Mit diesen Abfällen, die dann in den Fabriken wieder zur Verarbe gelangen, kommt eine nennenswerte Menge unverseifbaren Fettes in die W wässer. Alle Fabriken, die Extraktöl erzeugen und verwenden, werden daher z mäſsig zur Reinigung der Maschinen nur Putztücher und nicht Abfälle benu (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 274—275. Dez. 1903 und **11**. 5—6. Jan. [Okt. 1903]. Swittawka. Lab. der LÖW-BEERschen Tuchfabrik.) ROTH-Bresl

Maurice Prud'homme, *Ätzen von Indigo mit Ferricyankalium und Ätzn* Eine Lsg. von Ferricyankalium verwandelt sich bei längerem Kochen mit teilweise in Ferrocyankalium; in Ggw. reduzierender Körper, wie Glykose, In wird die Umwandlung eine vollständige. Es ist versucht worden, die Rk. Weiſsätzen von Küpenblau zu benutzen; doch wurden nur bei hellerem und lerem Blau brauchbare Resultate erzielt. Der bei der Umwandlung des cyankaliums eintretende Gleichgewichtszustand kann durch folgende Glei ausgedrückt werden:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2KOH \rightleftarrows 2K_4FeCy_6 + H_2O_2.$$

Der Vf. hat nun den Einfluſs der Mengen des *Ferricyankaliums*, des *A* und des *Ferrocyankaliums* auf die zur *Indigoätzung* erforderliche Zeitdauer u sucht und folgende Resultate erhalten: 1. Die Geschwindigkeit der Oxydatio Indigos durch eine Mischung von Ferricyankalium und NaOH ist proportiona Menge des Ferricyankaliums, wenn nur diese variiert wird. — 2. Sie ist propor der Menge des Alkalis, wenn nur diese variiert wird. — 3. Die Geschwind der Oxydation des Indigos durch ein Gemisch von Ferricyankalium, NaOH Ferrocyankalium ist umgekehrt proportional der Menge des letzteren. — 4 Geschwindigkeit der Oxydation wächst mit der Temperatur.

Bezüglich der Einw. von *Wasserstoffsuperoxyd* auf Indigo und auf Ferri Ferrocyankalium hat der Vf. folgendes beobachtet: 1. Eine neutrale H_2O_2-Lsg wandelt Ferrocyankalium in Ferricyankalium unter Freiwerden von Alka 2. Setzt man zu einer ätzalkal. Lsg. von Ferricyankali überschüssiges Wasse superoxyd, so ändert die Fl. sofort ihre Farbe und wird schlieſslich farblos entwickelt beim Stehen oder Erwärmen Sauerstoff und wird gelb; sie enthä dann Ferrocyankalium. Offenbar bildet sich zunächst eine Verb. von Ferr kalium mit Na_2O_2, diese zerfällt dann in Sauerstoff und gelbes Blutlaugensa 3. Wasserstoffsuperoxyd entfärbt in Ggw. verd. H_2SO_4 ein mittleres Küpe (0,5 g Indigotin pro qm) bei 70° in ca. 15 Stunden. In der Kälte erfolgt die färbung sehr langsam. — 4. In Ggw. von NaOH erfolgt die Entfärbung bei $2^1/_2$ Stunden, also fünfmal so schnell als in saurer Lsg.

Wenn man ein dunkles Küpenblau (2 g Indigo pro qm) mit einer Mis von 1—5% Ferricyankalium und 3% NaOH entfärbt, lassen sich folgende Er nungen beobachten: Das Blau wird zuerst dunkelviolett, trübt sich dann, rötlichviolett und zuletzt blaſsrosa. Wird der Stoff jetzt in flieſsendem W

waschen, so färbt er sich durch violett wieder lebhaft blau. Erwärmt man eine dunkle Küpenfärbung mit warmer 2%ig. Natronlauge, so färbt sich die Fl. schnell rosa. In dieser Fl. kann man weifse Baumwolle direkt färben; der Stoff nimmt eine Rosafärbung an, die beim Spülen lebhaft blau wird. Es handelt sich hier um einen Farbstoff, der aus einem der Begleitkörper des künstlichen Indigos bei der Reduktion in der Küpe entstanden sein mufs; denn künstlicher Indigo oder Indigrot geben bei der Behandlung mit NaOH keinen Rosafarbstoff ab. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **73**. 294—97. Sept. 1903.) PRAGER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei.* (Fortsetzung.). (Vgl. C. **1903**. II. 921.) (Mon. scient. [4] **18**. I. 33—39. Januar.) PRAGER.

K. W. Charitschkoff, *Die fraktionierte Trennung der Petroleum-Kohlenwasserstoffe in der Kälte. Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe durch Alkohol.* Bezugnehmend auf die Unterss. von RICH und HALPEN sowie AISINMAN hat Vf. folgendes Verf. ausgearbeitet: Petroleumrückstände werden nach der Behandlung mit kons. H_2SO_4 und Neutralisation mit NaOH in Amylalkohol gel., und diese Lsg. wird dann allmählich mit immer mehr Äthylalkohol verd. Das an der Oberfläche schwimmende Öl wird mit A. gewaschen u. darauf mit direktem Dampf behandelt, um jede Spur von Amylalkohol zu entfernen. Nach dieser Methode isolierte Vf. folgende flüssige KW stoffe aus *Grosnyer* Petroleumrückständen $C_{19}H_{36}$, D. 0,8935, $C_{21}H_{40}$, D. 0,905, $C_{22}H_{42}$, D. 0,908, $C_{24}H_{46}$, D. 0,913 und $C_{35}H_{68}$, D. 0,916. Aufserdem erhielt Vf. Vaselinöle u. Pech. In gleicher Weise wurden *Bibi-Aibat*, *Balachani-* und *Berekei*-Residuen untersucht, doch mufs bezüglich der erhaltenen Ausbeuten auf die Arbeit selbst erwiesen werden. Der Wert des Rohöls zur Herst. von Schmierölen wächst nach Vf. proportional der Menge von KW-stoffen, die unl. sind in einem Gemenge von gleichen Teilen Amyl- und Äthylalkohol. Den Wert von Residuen zur Schmierölfabrikation bestimmt man daher in der Weise, dafs man dieselben in dem halben Volumen PAe. löst, mit 15% H_2SO_4 behandelt, nach Absitzenlassen und Neutralisieren mit einem Überschufs von NaOH (3° Bé.) den PAe. verdunsten läfst, in Amylalkohol löst und allmählich Äthylalkohol hinzugibt. Das Grosny-Rohöl besitzt die meisten verschiedenartigen KW-stoffe, die anderen kaukasischen Rohöle können als Destillationsprodd. des Grosnyer Öles angesehen werden. Dieses bestätigt die frühere Ansicht des Vfs., dafs es nur einen Typus von Rohöl in der Reihe der kaukasischen Öle gibt, nämlich den, der zur Klasse der Paraffine gehört. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 251. Nov. 281—82. Dez. 1903 und **11**. 9—10. Jan. 1904.) ROTH-Breslau.

Leopold Singer, *Über einige Versuche, die Crakdestillation betreffend.* Die Grofsbetriebsverss. entnommenen Beispiele sollten ergeben, welche ungefähre Temperatur für den Crackprozefs am geeignetsten ist, um eine möglichst grofse Ausbeute an leichten Destillaten zu erzielen. Zur Vercrackung gelangte rumänischer (Campinaer) paraffinhaltiger Rückstand, u. bestätigten die Versuchsreihen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, die Ansicht RAGOSINs (vergl. dessen Werk, „Die rationelle Erdöldestillation", Leipzig 1899, S. 37), dafs zur Spaltung schwerer Erdöle in leichte Fll. keine hohe Temperatur erforderlich ist. Darnach ist die bisher gehegte Anschauung, dafs „Cracken" mit einer „Zers. bei hohen Temperaturen durch Überhitzung an glühenden Gefäfswänden etc." verbunden ist, eine falsche. Die Qualität des Destillates hängt deutlich von der Temperatur ab. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 271—74. Dez. 1903 u. **11**. 3—5. Jan. 1904.) ROTH-Breslau.

Croissant, *Versuche mit Zusatz von Wassergas in den gasenden Kohlengasretorten.* Aus eigenen Verss. u. denen von LEWES (J. f. Gasbel. **45**. Nr. 18 u. 19) u. BORCHARDT

(J. f. Gasbel. **45**. 797) zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Der Wassergaszusatz möglichst sofort nach Beschickung der Retorten erfolgen u. darf über eine ge Zeit hinaus nicht ausgedehnt werden. Diese Zeit wird für jede Kohle noch b ders durch Verss. bestimmt werden müssen. — 2. Für jede Kohlenart scheint einzige bestimmte Zusatzmenge auf die Erhaltung der KW-stoffe am günsti zu wirken; dieselbe dürfte zwischen 40 und 60 cbm Wassergaszusatz zu 100 Kohlengas liegen. — 3. Der Gewinn an KW-stoffen scheint sich mit der wachse Ofentemperatur zu steigern. — 4. Wenn man, wie es den Anschein hat, h Ofentemperaturen zulassen kann als beim reinen Kohlengasbetrieb, so wird be guten Effekt des Verf. der geringe Mehrverbrauch an Brennmaterial im Gene durch die höhere Heizwertausbeute weit überboten, aber auch bei normalen peraturen erscheint der Effekt, wie aus den Verss. von BORCHARDT u. LEWES vorgeht, bei Verwendung guter Kohlen ein guter. — 5. Mit der Güte der Gas wird sich der Nutzeffekt des Verf. steigern; denn mit guten englischen und fälischen Kohlen wurden ca. 13—15% an Heizwert gewonnen, mit schlechten K nur mehr 5—8%, eine Erscheinung, die nach der heutigen Auffassung des Einf der Wassergaszufuhr vorauszusehen war. — 6. Bei einem Wassergaszusatze von 5 auf 100 cbm Leuchtgas treten bei den heutigen Einrichtungen zur Gasverwen (Kocher, Motoren etc.) Störungen auf. — 7. Bei 40—50 cbm Wassergaszusat nügt die Zugabe von 40—50 g Bzl. zum Kubikmeter Wassergas, um ein Gas z zielen, das nur einen um ca. 100—150 Kal. geringeren Heizwert besitzt, al heutige Kohlengas. — Den Schluſs der Arbeit bilden Kostenberechnungen. U normalen Verhältnissen dürfte sich der Bau einer Wassergaszusatzanlage schon einer Jahresproduktion von 1000000—1500000 cbm an als rentabel erweisen. wird immer der Fall sein, wenn statt einer Erweiterung eines Retortenhauses oder eines Neubaus zunächst zum Mischgas übergegangen wird; denn abgesehen vo billigeren Herst. des Gases kann heute durch eine Zusatzwassergasanlage ein werk mit geringen Mitteln um die Hälfte seiner Leistung gesteigert werden. Gasbel. **46**. 1068—78. 26/12. 1903. Ludwigshafen a. Rh. Vortrag, gehalten au 39. Versammlung des Mittelrheinischen Vereins von Gas- u. Wasserfachmänne Freiburg i. Br. 1902.) ROTH-Bresl

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 147844 vom 26/5. 1901. [11/1. 1904].

Wilhelm Robert Gentzen, Dom. Gühlichen, Kr. Lüben, u. **Leonhard E** Canth i. Schl., *Verfahren zur Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendb Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen.* Um die Ausbeute an ve barer *Dextrose* beim Invertieren der in Pflanzen und pflanzlichen Abfallst z. B. *Holz*, *Sägespänen*, *Stroh*, *Maiskolben* etc. enthaltenen *Zellulose* mittels Mi säuren zu erhöhen, wird nun die *Invertierung* mit *Ozon* und Mineralsäuren Druck bewirkt.

Kl. 12i. Nr. 148196 vom 26/7. 1902. [11/1. 1904].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur R tivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfa* Um durch *Kontaktgifte*, wie *Arsen* in ihrer Wirksamkeit geschwächte, bezw. wirksam gewordenen *Platinkontakt* wiederzubeleben, wird derselbe bei höh Temperatur der Einw. eines Stromes von trockenem Schwefeldioxyd so lange

gesetzt, bis die Reaktivierung beendet ist, wobei das Schwefeldioxyd entweder allein oder im Gemenge mit anderen sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Gasen oder in Form von Röstgasen mit überschüssigem Schwefeldioxydgehalt verwendet wird.

Kl. 12k. Nr. 148045 vom 13/2. 1901. [12/1. 1904].

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid.* Dem neuen Verf. liegt die Beobachtung zu Grunde, daſs *Kohle* bei einer verhältnismäſsig sehr niedrigen Temperatur (350—400°) in der Weise auf *Alkaliamid* einwirkt, daſs der gesamte Wasserstoff des letzteren durch Kohlenstoff unter B. von *Cyanamid* (*Dinatriumcyanamid*) ersetzt wird nach der Gleichung: $2NaNH_2 + C = Na_2N_2C + H_4$, während bekanntlich bei hoher Temperatur (etwa 800° und mehr) aus Alkaliamid und Kohle unmittelbar Alkalicyanid gebildet wird nach der Gleichung: $NaNH_2 + C = NaCN + H_2$ (Patent 90999, vgl. C. **97**. I. 1191). An Stelle von festem Kohlenstoff, z. B. Holzkohle, können auch andere kohlenstoffhaltige Stoffe verwendet werden, welche den Kohlenstoff entweder mechanisch oder chemisch gebunden halten und diesen an Alkaliamid unter B. von Cyanamid abzugeben imstande sind, z. B. Kohlenwasserstoff. Anstatt von fertigem Alkaliamid auszugeben, kann man erst letzteres intermediär bilden, indem man z. B. Natrium in einem entsprechend eingerichteten Tiegel schmilzt, die zur B. des Cyanamids nötige Menge Kohle in das geschmolzene Natrium einträgt und in die geschmolzene M. Ammoniak einleitet. Beginnt man bei einer Temperatur von 400° und steigert diese allmählich nur bis wenig über F. des Cyanamids, so wirkt die Kohle sofort auf das Alkaliamid in dem Maſse, wie es sich bildet, ein, und es wird bei dem Prozeſs lediglich Cyanamid u. kein Cyanid, und zwar in dem angeführten Falle Dinatriumcyanamid gebildet. Ebenso wie Natrium können die anderen Alkalimetalle verwendet werden, wobei die einzuhaltenden Temperaturgrade sich entsprechend ändern; nur muſs die Temperatur immer unter der Bildungstemperatur des entsprechenden Cyanalkalis liegen.

Kl. 12o. Nr. 148079 vom 17/7. 1902. [21/1. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Anthrachinonderivate.* Ähnlich wie Anthrachinon-β-sulfosäure (vgl. die Patentschriften 136872 u. 147277; C. **1902**. II. 1438 u. **1903**. I. 66) läſst sich auch *Anthrachinon* mit aromatischen Aminen kondensieren. Hierbei wird wahrscheinlich der Sauerstoff der Ketongruppen gegen den Arylidorest ausgetauscht. Erhitzt man Anthrachinon mit p-Toluidin und Borsäure so lange, bis eine aufgearbeitete Probe sich in konz. Schwefelsäure nahezu farblos löst, so entsteht ein Prod., das 7,3% N enthält; goldgelbe Blätter oder derbe, glänzende Kristalle (aus Pyridin), wl. in konz. Schwefelsäure, die fast farblose Lsg. fluoresziert blau, beim Erwärmen wird die Lsg. gelb ohne Fluoreszenz und gibt mit W. einen gelben Nd. Aus Anthrachinon u. Anilin erhält man beim Erhitzen mit Borsäure u. Zinnchlorür ein Gemisch von zwei Substanzen (*A* u. *B*). Substanz *A*, derbe, glänzende Kristalle (aus Pyridin) wl. in Pyridin, wl. in konz. Schwefelsäure (fast farblos, mit blauer Fluoreszenz), gibt mit Anilin die Substanz *B*. Letztere kristallisiert aus wenig Pyridin in schwach gelbgrün gefärbten glänzenden Blättern, ll. in Pyridin; die Lsg. in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen zuerst blau, dann grün mit intensiver blauer Fluoreszenz. Die Substanz *B* enthält 7,75% N (berechnet für Anthrachinon + 2 Mol. Anilin 7,77% N). Die Verbb. sollen als Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 148669 vom 18/12. 1901. [20/1. 1904].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure.* Zur Darst. von Methylenhippursäure verfährt

man in der Weise, daſs man entweder *Hippursäure* in konz. Schwefelsäure l polymeren *Formaldehyd* im Überschuſs hinzufügt, oder daſs man, wenn weniger vorteilhaft, Hippursäure mit Formaldehydlsg. mit oder ohne Anwe von Kondensationsmitteln erhitzt. Die *Methylenhippursäure* besitzt wahrsche die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot N<\begin{matrix}CH_2 \cdot CO \cdot O\\ CH_2\text{———}\end{matrix}$; sie kristallisiert aus h. Essigester in gr prismamatischen Kristallen, F. 151°; sie ist wl. in W., l. in h. Bzl. und PA Sodalsg. nur langsam, anscheinend unter Zers., l. Aus der Methylenhippu wird leicht Formaldehyd abgespalten, sie soll deshalb therapeutische Ve dung finden.

Kl. 12q. Nr. 148179 vom 19/12. 1902. [14/1. 1904].

Farbwerke vorm Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahre Darstellung von Diphenylamindicarbonsäuren.* Gemäſs den Patentschriften 1 und 145605 (vgl. C. **1903**. II. 1098—99) entsteht beim Erhitzen der Alkalisal o-Chlorbenzoesäure mit wss. Ammoniak in Ggw. geringer Mengen von Kupfe von Kupfersalzen ein Gemenge von Anthranilsäure u. Diphenylamin-o-o-dic säure, wobei die Diphenylamin-o-o-dicarbonsäure nicht als primäres Produkt Einw. von 1 Mol. Ammoniak auf 2 Mol. o-Chlorbenzoesäure, sondern als seku Prod. der Einw. von 1 Mol. bereits gebildeter Anthranilsäure auf 1 Mol. noc veränderter o-Chlorbenzoesäure entsteht. In gleicher Weise vereinigen sic auch andere Amidobenzolcarbonsäuren, namentlich die *m*- und die *p-Amidob säuren*, in Ggw. von Kupfer oder von Kupfersalzen mit *o-Chlorbenzoesä* den entsprechenden stellungsisomeren *Diphenylamindicarbonsäuren*. Das Verf demgemäſs nun in der Weise ausgeführt, daſs man Gemenge molekularer M von o-Chlorbenzoesäure und einer Amidobenzolcarbonsäure, beide in Form Alkalisalze, in wss. Lsg. in Ggw. geringer Mengen von Kupfer oder von K salzen auf etwa 115—120° erhitzt. So wird aus anthranilsaurem Kalium u. o- benzoesaurem Kalium das Kaliumsalz der *Diphenylamindi-o-o-carbonsäure* (Pat. 14 beim Ersatz des anthranilsauren Kaliums durch das Kaliumsalz der *m-Amidob säure* das Kaliumsalz der *Diphenylamindi-o-m-carbonsäure* (F. der freien S. 2 282° nach vorhergehendem Sintern unter stürmischer Zers.), beim Ersatz durc Kaliumsalz der *p-Amidobenzoesäure* das Kaliumsalz der *Diphenylamindi-o-p-carbo* erhalten. Die letztere S. ist erheblich leichter l. in A. als ihre beiden Iso F. unter Zers. 282—283°.

Kl. 16. Nr. 147735 vom 7/6. 1901. [11/1. 1904].

Eugène Vasseur. Hal (Belgien), *Verfahren zur Gewinnung von stickstoffha Dünger aus Melasseschlempe.* Die eingedickte Melasseschlempe wird mit s Schwefelsäure versetzt, als zur Überführung darin enthaltener kohlensaure organisch saurer Alkalien in die Sulfate erforderlich ist, von den ausgeschie Sulfaten getrennt und zur Trockne verdampft.

Kl. 18a. Nr. 147531 vom 20/10. 1901. [18/1. 1904].

Josef Leinberger, Darmstadt, *Verfahren nebst Ofen zur direkten Erze von schmiedbarem Eisen und Stahl.* Die zu verarbeitenden Eisenerze werde den erforderlichen Zuschlägen aus Kohle in einen von aufsen beheizbaren artigen Behälter eingeführt, der vollkommen dicht abgeschlossen wird. D der Erhitzung im Reduktionsraume entstehenden Gase werden entsprechen Belastung des an der Ofendecke angebrachten Ventils verdichtet und verbr mit dem Sauerstoff des Erzes. Hierbei bietet das Schmelzgut infolge der gesehenen Erweiterung des Behälterquerschnitts nach oben eine verhältnis grofse Angriffsfläche. Nach dem Niederschmelzen des Eisens wird die Sch

abgestochen und das Ventil für die verbrannten Reduktionsgase geöffnet; dann folgt in bekannter Weise das Frischen des Eisens.

Kl. 18b. Nr. 148407 vom 21/11. 1902 [21/1. 1904].

O. Massenez, Wiesbaden. *Verfahren zur Darstellung von chromarmem Flufseisen und Flufsstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen.* Um die Schlacke hinreichend flüssig zu erhalten, werden dem Bade Flufsmittel wie Chloride oder Fluoride der Alkalien oder Erdalkalien oder Erdalkalicarbonate zugesetzt. Ohne diese Zusätze wird die Schlacke infolge der Entstehung des Chromoxyds so steif, dafs sich das Verf. nicht mit Erfolg durchführen läfst.

Kl. 21f. Nr. 148257 vom 4/5. 1901. [20/1. 1904].

Eberhard Sander, Berlin. *Verfahren zur Herstellung eines metallisch leitenden Überzuges auf schlechten Leitern oder auf Leitern zweiter Klasse.* Oxyde oder andere Verbb. der Metalle der seltenen Erden oder der Erdalkalimetalle werden in Ggw. der zu überziehenden Gegenstände im Vakuum oder in indifferenter Gasatmosphäre durch Kalium, Natrium oder Magnesium reduziert. Hierbei dringen die Metalle in die zu überziehenden Gegenstände ein und machen sie metallisch leitend.

Kl. 22a. Nr. 148011 vom 6/11. 1902. [12/1. 1904].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten.* Werden primäre Disazofarbstoffe aus 1,8-Amidonaphtolsulfosäuren, welche in dem NH_2-haltigen Kern der Amidonaphtolsulfosäuren den Rest des o-Nitranilins oder von dessen Derivaten enthalten, der Reduktion in alkal. Lsg. in der Kälte oder bei mäfsiger Temperatur unterworfen, so erfolgt die Reduktion nicht zu den o-Phenylendiaminfarbstoffen, sondern die o-Nitroazobenzolgruppe geht vermutlich nur in die Oxypseudoazimidobenzolgruppe oder die Pseudoazimidobenzolgruppe über (vergl. auch ROSENSTIEL u. SUAIS, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 606). Selbst bei einem Überschufs von Schwefelnatrium bleibt in der Kälte die Reduktion bei dieser Stufe stehen, u. es wird auf diese Weise eine neue Gruppe wertvoller Farbstoffe erhalten, welche Wolle in saurem Bade in reinen Nuancen färben.

Kl. 22a. Nr. 148198 vom 5/6. 1901. [15/1. 1904].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben.* Monozafarbstoffe, welche auf Wolle in saurer Flotte bei Ggw. von Kupfersalzen sehr lebhafte u. klare blaue Töne erzeugen, werden erhalten, wenn man die *1,8-Amidonaphtol-3,6-*, bezw. *-2,4-disulfosäure* mit der Diazoverbindung derjenigen *Chloramidophenolsulfosäure* kombiniert, welche sich durch Einw. von Bisulfit auf 4-Chlor-2-nitrophenol erhalten läfst. Diese S. ist verschieden von der isomeren *p-Chlor-o-amidophenolsulfosäure*, welche man durch Sulfurieren von *p-Chlor-o-amidophenol* erhält. Der Unterschied zwischen beiden SS. kommt scharf zum Ausdruck in der verschiedenen Löslichkeit in W., wonach die durch Sulfurieren erhaltene S. etwa dreimal so wl. ist als die mittels Sulfit dargestellte. Charakteristisch ist auch die Art u. Weise des Auskristallisierens beider SS. Die nach der Bisulfitmethode erhaltene S. kristallisiert aus der h. Lsg. in feinen, durchscheinenden, nicht zusammenhängenden prismatischen Nädelchen. Die durch Sulfurieren erhaltene S. dagegen scheidet sich aus der h. Lsg. sehr rasch in von der Oberfläche ausgehenden schimmelartig zusammenhängenden kristallinischen Aggregaten aus. Die verschiedene Löslichkeit der beiden SS. überträgt sich auch auf die aus denselben darstellbaren Farbstoffe, indem die Farbstoffe, welche aus der mittels Sulfit dargestellten S. erhalten werden,

leichter l. sind als die entsprechenden Farbstoffe aus der durch Sulfurierun wonnenen S.

Kl. 22a. Nr. 148213 vom 21/11. 1900. [20/1. 1904].

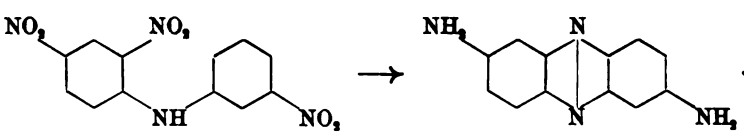
(Zus.-Pat. zu Nr. 147880 vom 17/10. 1900; vgl. C. **1904**. I. 135.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Darst eines Disazofarbstoffs für Wolle.* Bei dem Verf. des Hauptpatents (Vereinigun o,o-Diamidophenol-p-sulfosäure mit 2 Mol. β-Naphtol) kann man die Entst eines Zwischenprod., eines Diazomonoazofarbstoffs, annehmen. Tatsächlich man den Disazofarbstoff auch darstellen, indem man den Monoazofarbsto o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure und β-Naphtol mit Schwefelalkali reduzier Amidomonoazofarbstoff, $C_6H_2(OH)^1(NH_2)^6(SO_3H)^4(N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH)^2$, diazotiert hierauf mit einem zweiten Molekül β-Naphtol vereinigt.

Die *o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure* wird entweder gemäfs Patent (C. **97**. II. 967) oder durch Reduktion der entsprechenden Dinitrophenolsulf mit Schwefelnatrium dargestellt.

Kl. 22c. Nr. 148113 vom 29/11. 1902. [12/1. 1904].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azinder* Behandelt man Trinitro- (oder höher nitrierte) -diphenylaminderivate, in w mindestens zwei Nitrogruppen auf die beiden Kerne des Diphenylaminderiva art verteilt sind, dafs die eine in Orthostellung, die andere in Metastellu Imidgruppe steht (z. B. das *Trinitrodiphenylamin* aus *1,2,4-Chlordinitrobenzo m-Nitranilin*), mit einer wss. Lsg. von Schwefelnatrium oder Natriumpolysul der Wärme, so geht zuerst das Nitroderivat in Lsg., es scheidet sich aber a selben alsbald eine schön kristallisierte Verb. ab, welche nicht das norma duktionsprod. darstellt. Die Verb. ist durch folgende Eigenschaften charakte Sie kristallisiert in rotbronzierenden Blättchen oder Nadeln, zeigt in alkoh äth. Lsg. eine prachtvolle, orangefarbige Fluoreszenz; mit SS. bildet sie drei von Salzen, die grün, rot und blau gefärbt sind; die gefärbten Lsgg. der werden durch Reduktionsmittel entfärbt, die farblose Lsg. oxydiert sich Luft; die Leukoverb. ist in Ä. ll. und zeigt gleichfalls prachtvolle Fluore Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dafs durch die Einw. der Schwefelal nicht nur Reduktion, sondern gleichzeitig Ringschliefsung unter Bildung von derivaten etwa in folgender Weise erfolgt ist:



Das in der Patentschrift 110360 (vergl. C. **1900**. II. 228) beschriebene diphenylaminderivat gibt gleichfalls beim Erwärmen mit Schwefelnatrium ein azinderivat und geht erst im weiteren Verlaufe der Rk. in den in genannt tentschrift beschriebenen Schwefelfarbstoff über. Zur Isolierung der Phe derivate ist es nur erforderlich, die Rk. nicht bei einer den Siedepunkt der tionslauge übersteigenden Temperatur auszuführen und in möglichst verd. L arbeiten. In genau derselben Weise erhält man das *Eurhodin aus dem Tr phenyltolylamin* (gewonnen aus *1,2,4-Chlordinitrobenzol* und *Amidonitrotoluol*, $NH_2\cdot NO_2 = 1:4:6$); dasselbe unterscheidet sich von dem aus Trinitrodip amin dargestellten dadurch, dafs alle Farbenrkk. durchweg gelber sind. neuen Prodd. dienen der Farbstoffdarstellung.

Kl. 22a. Nr. 148280 vom 29/9. 1901. [20/1. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 144765 vom 2/7. 1901; C. **1903**. II. 1040.)

adische Anilin- u. Soda-Fabrik. Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Dar-g eines schwarzen Schwefelfarbstoffs*. An Stelle des aus Nitrosophenol u. Chlor-benzol (1,2,4) erhältlichen Kondensationsprod. wird nunmehr das Konden-sprod. aus Nitroso-o-kresol u. Chlordinitrobenzol mit Schwefel und Schwefel-erhitzt. Der so aus dem Toluchinonoximäther gewonnene Schwefelfarbstoff ne ganz ähnliche wertvolle, schwarze Nuance und gleiche Echtheitseigen-n wie der gemäfs dem Hauptpatent aus dem Benzochinonoximäther darge-Schwefelfarbstoff.

Kl. 22a. Nr. 148341 vom 14/3. 1902. [20/1. 1904].
Zus.-Pat. zu Nr. 139099 vom 19/7. 1901; vgl. frühere Zus.-Pat. 139679 und 140792; vgl. C. **1903**. I. 1011.)

alle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen Farbstoffes*. Als Ausgangsmaterial wird der Thioharnstoff aus derjenigen midooxydiphenylamincarbonsäure verwendet, die man durch gelinde Reduktion *nitrooxydiphenylamincarbonsäure* des Patents 108872 (C. **1900**. II. 509) erhält. hwefel-Schwefelalkalischmelze löst man in W., versetzt mit Natronlauge oder lz und fällt den Farbstoff durch Einleiten von Luft. Die mit dem Farbstoff en Fasern werden einer Nachbehandlung (Verhängen an der Luft oder Oxy-mit Wasserstoffsuperoxyd, Bichromat und S. oder Fluorchrom) unterworfen. e *Nitroamidooxydiphenylamincarbonsäure* kristallisiert in gelben Nädelchen, die Zers. schm., sie ist unl. in W., ll. in A.; das Na-Salz kristallisiert in metallisch nden Blättchen, ll. in W. mit rotgelber Farbe; l. in A. Die durch Einw. chwefelkohlenstoff gewonnene Thioharnstoffsäure wird aus den Lsgg. Salze in gelben Kriställchen ausgefällt; unl. in W., ll. in A.

Kl. 22a. Nr. 148342 vom 29/11. 1902. [14/1. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 139099 vom 19/7. 1901; vgl. frühere Zusätze 139679, 140792 und 148341; vgl. vorstehend.)

alle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen sub-en Baumwollfarbstoffes*. Als Ausgangsmaterial wird hier der Thioharnstoff t, welcher aus dem *o-p-Diamido-p¹-oxydiphenylamin* durch Kochen mit Schwefel-stoff dargestellt wird. Man erhält auf diese Weise den gleichen Farbstoff ach dem Hauptpatent, das neue Vf. unterscheidet sich aber von dem des en insofern vorteilhaft, als man bei ersterem die Isolierung des o-Amido-p-¹-oxydiphenylamins in reinem Zustande, die mit Verlusten verknüpft ist und erigkeiten bietet, umgeht. Die Reduktion des *Dinitro-p¹-oxydiphenylamins* iamidoverb. verläuft nämlich glatter als die zum p-Nitro-o-amido-p¹-oxydi-lamin. Der neue Amidoharnstoff ist in W. unl., in den gebräuchlichen Lösungs-, wie A., Bzl. etc., ist er wl.; mit Natronlauge bildet er ein ll. Natriumsalz, alzsäure, bezw. Schwefelsäure ein wl. salzsaures, bezw. schwefelsaures Salz; die Einw. von salpetriger S. geht er in eine Diazoverb. über.

Kl. 22e. Nr. 148114 vom 12/3. 1903. [11/1. 1904].

adische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum en von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo*. Ebenso wie bisweilen türliche Indigo enthält auch synthetisch hergestellter Indigo, z. B. derjenige, er durch Verschmelzen von Phenylglycin und dessen Homologen, sowie den

Carbonsäuren derselben mit Ätzalkalien oder Alkaliamiden bereitet ist, als B
körper rot gefärbte Verunreinigungen, die in der Färberei zu Unzut
keiten Veranlassung geben können. Diese Verunreinigungen des synthe
Indigo werden nun dadurch entfernt, daſs man das technische Prod. auf Te
turen, die unterhalb des Sublimations-, bezw. Zersetzungspunktes des Indigo
d. h. auf 200—270°, erhitzt. Hierdurch werden die roten Beimischungen z
ohne daſs etwa die wertvollen Eigenschaften des Indigo beeinträchtigt werde
die Zersetzungsprodd. der Verunreinigungen während des Erhitzens zum T
förmig entweichen, so besitzt das sich ergebende Prod. einen höheren In
gehalt als das ursprüngliche. Ferner wird auch das Aussehen der Ware in gü
Weise beeinfluſst, indem die vielfach weniger beliebte hellblaue Farbe d
gepulverten Indigos in den von den meisten Konsumenten sehr geschätzten
ton umschlägt.

Kl. 53e. Nr. 148419 vom 10/3. 1901. [18/1. 1904].

Georg Eichelbaum, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines dem Fleisch ähnlichen Genuſsmittels aus Milch.* Das Verf. besteht aus drei Phasen und darauf, daſs man unter Peptonisierung der Eiweiſsstoffe den Milchzucker, d Geschmack unangenehm beeinflussen würde, in der Milch in seine Glykosen und diese dann mit der gewöhnlichen Bierhefe vergärt.

Kl. 53i. Nr. 148410 vom 18/6. 1902. [18/1. 1904.]

Julius Zink, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von Eiweiſs aus Sam Preſsrückständen der Ölindustrie, insbesondere aus Baumwollsamen.* Die Mat werden behufs Entfernung färbender, riechender u. schmeckender Stoffe einer handlung mittels sehr verd. wss. Lsgg. von Erdalkalihydroxyden unterzogen. vorgereinigten Rohmaterialien entzieht man das Eiweiſs durch Behandlung mi verd. S., z. B. Orthophosphorsäure, zweckmäſsig in der Wärme und bei ge Druck. Schlieſslich fällt man aus der Lsg. die *Eiweiſsstoffe* durch Zusat starken S., z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure.

Kl. 80b. Nr. 147895 vom 11/2. 1903. [21/1. 1904].

Ludwig Mack, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung einer Mischung branntem Gips mit fein verteiltem Harz, Schwefel oder dgl. leicht schmelzbaren* Die genannten Stoffe werden gemeinsam mit Gips gebrannt. Durch die bei brennen sich entwickelnden Wasserdämpfe werden die beigemischten Sub innerhalb der Gipsmasse zu einem Pulver von groſser Feinheit zerstäubt. hergestellte Schwefel-Gipsgemisch eignet sich z. B. besonders gut zu Desinfe zwecken bei Pflanzen.

Kl. 85a. Nr. 148404 vom 19/11. 1902. [20/1. 1904].

G. Bruhns, Charlottenburg, *Verfahren zur Erleichterung der Enteisenu Rohwasser.* Zur Erleichterung der Enteisenung von Wässern, die keine od geringe Alkalität aufweisen, wird die Alkalität des W. vor der weiteren dem Z der Enteisenung dienenden Behandlung künstlich erhöht.

Schluſs der Redaktion: den 18. Januar 1904.

er & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

em Verlage erschien:

sche System der chem. Elemente

n **W. Preyer.**

8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 ℳ

lländer & Sohn in Berlin.

erschien und wurde uns zur
g übergeben:

ge et la Nature du Papier

et

mètre de forme nouvelle

par

Dr. Casimir Wurster.

gr. in 8. — Prix 2 Mark.

hher Wichtigkeit für jeden bei
fabrikation Interessierten.

RIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

serem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

2 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfiguren. 1898.

Preis 10 Mark.

Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der ver-
Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbin-
nd giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calori-
Bombe und deren Anwendung. Den Schluß macht eine ausführliche
der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.
nsionen siehe: Zeitschr. f. phys. Chemie u. f. angew. Chemie, Nature,
n's Jahrbuch etc.

er erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen,

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Chem. Centralbl., Chem. Berichte, Liebigs Annal., Beilstein zu kaufen ges. Ang. u. U. 387 bes. die Annoncen-Exped. **Jak. Vowinckel, Elberfeld.**

Vertretung

resp. **Alleinvertrieb** in exportfähigen Fabrikaten etc. für **Verein. Staaten** von erfahrenem Kaufmann in **New-York** gesucht. Ausführl. Offerten unt. **H. Z. 101** an **R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6,** Karlstrasse 11, erbeten.

Für chemische Fabriken.

Für einen neuen Artikel von **grosser Bedeutung** soll die **Fabrikation** vergeben werden. Offerten unter **F. A. J. 425** an **Rudolf Mosse, Frankfurt a. M.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Lager-Kataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

☞ Auf Verlangen werden diese Kataloge gratis und franko gesandt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolum einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis

Ueber Wärme- und Volumänderungen bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Medicin
Librairie pour les Sciences Naturelles et la Médecine
Booksellers and Publishers for Natural Sciences, Medicine and Exact Sciences.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für elec chemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, B

6. —490.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

ständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

ge Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN pzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidel- — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE rlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. RG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in ttenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

entlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

len (J. S.), Chemische Wagen 417.
(E.), Neuer Spektralflammenbrenner
eine Gassammelwanne für Vorlesungs-
ke 417.
(J.) und Geitel (H.), Anschluß von
pienten aus Quarzglas an die Queck-
luftpumpe 417.
(A.), Azotometer zur quantitativen
der Harnsäure und des Harnstoffs im
e 417.
enus (H.), Neue Hilfsmittel für analy-
Laboratorien 418.
m (W.), Kochkolben mit kurzem,
m, konischem Hals und aufgeschliffe-
Kühlrohr 418.

gemeine und physikalische Chemie.

el (A.), Valenzhypothesen und der Ver-
chemischer Vorgänge 419.
(G.), Beziehung zwischen negativer
rizität und der Valenz von Atomen 420.
(K.), Physikalisch-chemische Messungen
ra (V.), Zahl der unabhängigen Be-
teile eines Systems 420.
Jones (H. C.) u. Getman (F. H.), Molekulare Gefrierpunktserniedrigung in konz. Lsgg. gewisser Elektrolyte 421.
Partheil (A.), Zahlenmäßige Beziehung der Atomgewichte 422.
Winkler (Cl.), Fünfte Mitteilung der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte 422.
Van't Hoff (J. H.), Molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur 422.
Richards (Th. W.), Einschliessung und Okklusion von Lösungsmitteln durch Kristalle 423.
Kablukow (I.), Solomonow (A.) u. Galine (A.), Druck und Zus. der Dämpfe von Lsgg. in wässrigem Äthylalkohol 423.
Guillemin (A.), Osmose 424.
Speranski (A.), Dampfdruck der festen Lsgg. 424.
Bottomley (J. F.), Molekularformeln geschmolzener Salze, wie sie durch ihre molekulare Oberflächenenergie bestimmt werden 424.
Stark (J.), Ionisierung durch den Stoß negativer Ionen von glühender Kohle 424.
Charpentier (A.), Verschiedene Eigenschaften physiologischer Strahlung 424.

Zenghelis (C.), Chemische Rkk. bei extrem hohen Temperaturen 425.
Beckmann (E.), Gefrier- und Siedeverss. zu Molekulargewichtsbestst. 425.

Anorganische Chemie.

Price (T. Sl) u. Denning (A. D.), Einfluß von Persulfaten auf die katalytische Zers. von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin 426.
Krafft (F.) u. Merz (L.), Sieden von Schwefel, Selen und Tellur im Vakuum des Kathodenlichts 426.
Caldwell (B. P.), Budde-Effekt mit Bezug auf Brom 427.
Defacqz. Darst. einiger wasserfreier, kristallinischer Fluoride 428.
Jordis (E.), Salze des Antimons mit organischen Säuren 428.
Paternò (E.) und Mazzucchelli (E.), Kolloidale Eigenschaften des Calciumfluorids 428.
Witt (O. N.) und Ludwig (K.), Darst. von Bariumnitrit 429.
Friedel (G.), Calciumaluminat 430.
Böhm (C. R.), Zerlegbarkeit des Praseodyms 430.
Renz (C.), Indiummolybdat 430.

Organische Chemie.

Delépine (M.), α-Aminonitrile 430.
Roux, Neue sich von den Zuckern ableitende Basen 430.
Carré (P.), Phosphorsäureester des Glycerins 431.
White (J.), Doppelsalze des Bleies 431.
Krafft (F.), Reindarst. hochmolekularer Säureester durch Vakuumdest. 433.
Duval (H.), Salpetersäureester der Oxysäuren 434.
Bone (W. A.) und Henstock (H.), Eliminierung von Bromwasserstoff aus Brom-asdimethylbernsteinsäure und aus Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid 434.
Behrend (R.) und Hesse (P.), Kondensation von Aminocrotonsäureester mit Senfölen 435.
Behrend (R.) u. Lindner (A.), Darst. des N-Chloraminocrotonsäureesters 436.
Klatt (H. F.), Kondensation von Glucose durch Schmelzen mit Chlorammonium 436.
Gauthier (D.), Verbb. der Saccharose mit einigen Metallsalzen 436.
Stock (A.) und Küchler (H.), J. Thomsens vermeintliche Darst. des Kohlensulfids, CS. 437.
Smith (N.), Das von Thomson beschriebene Kohlenmonosulfid 437.
Cumming (A. Ch.), B. von Harnstoff durch direkte Hydrolyse von Bleicyanat 437.
Foote (H. W.), Silber- und Kaliumrhodanide und ihre Löslichkeit 437.
Bone (W. A.) u. Sprankling (Ch. H. G.), Dissociationskonstanten von Trimethylencarbonsäuren 437.
Jones (H. O.), Isomerie und optische Aktivität fünfwertiger Stickstoffverbb. 437.
Meunier (L.), Einw. von Kohlensä die wässerigen Lgg. von Anilin i von Nitriten 439.
Hantzsch (A.), Diazokörper 440.
Alleman (G.), p-Toluoldiazoniumsul Einw. von Schwefelsäure auf den äther des p-Kresols 440.
Behrend (R.) und Eberhardt (G.), benzoylderivv. der beiden Dibenzylhy 442.
Bamberger (E.) u. Czerkis (M.), V der drei Aminophenole gegen das Reagens 442. — Oxydation von p-Nitrophenol mit Sulfomonopersäu — Oxydation des Phenols mit Sul persäure 444.
Witt (O. N.) und Toeche-Mittl Darst. von Chloranil 444.
Bertrand (G.), Oxydation des G durch die Lakkase 445.
Tiffeneau, Umwandlung der primi Glykole in die korrespondierende hyde 445.
Sachs (F.) und Sichel (E.), Wirk Lichts auf Dinitrobenzylidenanilin
Borsche (W.) und Böcker (E.), des 3,5-Dinitro-2-oxytolunitrils-4 44
Paradies (Th.), Derivv. des Pheny acetonitrils 447.
Posner (Th.), Einw. von freiem Hy amin auf ungesättigte Säuren 448.
Renz (C.) u. Loew (K.), Kondensat des Zimtaldehyds und Protokatechus 449.
Ruhemann (S.), Einw. von Benzam olefinische β-Diketone 449.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Ch Wirkungen des Lichtes 450.
Wieland (H.), Pseudonitrosite 450.
Michaël (A.) u. Leighton (V. L.), tution des Phenylcinnamenylakryl bromids 451.
Doebner (O.) und Staudinger (H.) sättigte Säuren der Sorbinsäurerei ihre Umwandlung in cyklische K 452.
Brunel (L.), Darst. der hydroarom AA. 453.
Rupe (H.) und Schlochoff (P.), Ei Semicarbazid auf ungesättigte Keto
Semmler (F. W.) und Young, Kon des Tanacetons 455.
Komppa (G.), Vollständige Synth Kampfersäure und der Dehydrokamp 456.
Brühl (J. W.), Kampfocarbonsäure 4
Fischer (O.) und Schmidt (G.), Tri methanfarbstoffe 460.
Möller (J.), Elektrochemische Re einiger Nitrokörper der Naphtalin-, cen- und Phenanthrenreihe 461.
Votoček (E.) und Vondráček (R.), komponenten des Solanins und C marins 462.
Renz (C.) und Loew (K.), α-Meth 462.

.) u. Walter (A.), Indigoreduktion
ld (H.), Kondensationsprod. von Indure und Nitrosoantipyrin 463.

Physiologische Chemie.

lot, Abgabe von Wasserdampf durch Pflanzen und freiwilliges Trocknen ben 463.
nt (E.), Beziehung, welche zwischen luten- und dem Gesamtstickstoffgehalt verschiedenen Getreidearten existiert
s (E. M.) u. Cownley (A. J.), Guadelaborandiblätter 464.
Rolle des Calciumoxalats in der Erng der Pflanzen 464.
G.), Entw. der einjährigen Fettpflanzen; albasen 465.
ki (J.), Gehalt des Blutplasmas an halbumin, Serumglobulin und Fibri- 465.
Gružewska (Z), Präzipitationserungen des reinen Glykogens 466.
nne (L.), Rückb. des Stärkekleisters
nne (L.), Fernbach (A.) u. Wolff Rückb. und Koagulierung der Stärke
sa (J.) u. Czerný (F.), Aus der Zelle organisierter Tiere isolierte gärungsende Enzyme 467.
.), Experimentelle Prüfung der Hypon, die aufgestellt sind, um das erglobulin im Hochgebirge zu er- n 467.
tein (L.) und Mayer (M.), Verhalten Eiweifskörper des Blutplasmas bei experiellen Infektionen 468.
arz (L.), Säureb. im Magen 468.
kowsky (S.), Resorptionswege des ns beim Kaninchen 468.
(L.), Schicksal des Cystins im Tier- er 469.
e (K.), Schicksal der Monoaminosäuren Tierkörper nach Einführung in die Blut- n 469.
nfeld (F.), Indolb. beim hungernden inchen 470.
rs (L.), Physiologische Wirkung und engifte der Colubriden- u. Viperidengifte
er (H.), Einw. verschiedener AA. auf Entw. verschiedener Seeigel 470.
ieb (R.) und Magnus (R.), Digitalis Herzarbeit 471.
(O.), Beeinflussung des Koronarkreis- s durch einige Gifte 471.
kel (A.), Kumulative Wirkung der Diliskörper 471.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

ni (E.), Kreolin, seine Analyse und Darst. 2.
ferth, Chloroform als Gegenmittel nach atmung nitroser Dämpfe 472.
Jean (F.), Fluornatrium als Konservierungsmittel für Butter 472.
Van Slyke (L. L.) und Hart (E. B.), Chemische Veränderungen beim Käsereifungsprozefs unter wechselnden Bedingungen 472.
Beythien (A.), Fruchtsäfte und Marmeladen 473.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wallerant (F.), Theorie der Kristallgruppierungen 475.
Zambonini (F.), Epidot des Bettolinapasses (Verratal) 475.
Duparc (L.) und Pearce (F.), Soretit, eine neue Varietät der gemeinen Hornblende 475.
Lacroix (A.), Plumasit 475.
De la Durandière, B. von Kupferchlorid im Boden 476.
Rimatori (C.), Fahlerz im Bergwerk Palmavesci (Sardinien) 476.
Lacroix (A.), Die Lagerstätte von Chalcedon und verkieselten Hölzern auf Martinique 476.
Mrazec (L.) und Duparc (L.), Brauneisensteinlagerstätten des Bergrevieres von Kisel im Ural 476.
Deprat, Eruptivgesteine der Insel Euböa 476.
Arsandaux (H.), Natrongesteine aus Ostafrika 477. — Basaltgesteine aus Ostafrika 477.

Analytische Chemie.

Bender (C.), Nehmen von Durchschnittsproben für die chemische Analyse 478.
Kleine (A.), Neue Laboratoriumsapp. 478.
Wagner (J.), Einrichtung und Prüfung der Mefsgeräte für Mafsanalyse 478.
Beulaygue (L.), Natriummonosulfid als Indikator bei der Best. der Glucose durch Fehlingsche Lsg. 479.
Behrens (H.), Verhalten pflanzlicher und tierischer Fasern zu Teerfarbstoffen 479.
Jones (H. O) u. Carpenter (F. W.), Best. des Hydroxylamins 480.
Gabutti (E.), Unterscheidungsrk. zwischen Chloral und Butylchloral 480.
Perkin (W. H), Vereinfachung der Zeiselschen Methode zur Methoxyl- und Äthoxylbest. 481.
v. Spindler (O.), Citronensäurebest. mittels der Kalkmethode 481.
Reiss (E.), Quantitative Eiweifsbest. 481.
Siegfeld (M.), Gebrauch des Amylalkohols bei der Milchfettbest. nach Gerber 482.
Dowzard (E.), Best. von Morphin im Opium und in der Opiumtinktur 482.
Gulden (P.), Analysen der Gerbstoffe 483.
Ridenour (W. E.), Katechu 483.
Bender (O.), Prüfung von Kohlen 483.

Technische Chemie

Rabe (H.), Temperaturregelung in Bleitürmen 484.
Freund (M.), Eigenartige Zerstörung von Wasserleitungsröhren 484.

Mühlhaeuser (O.), Nachpressen der Steine und Einfluß des Wassergehaltes beim Pressen 484.

Kiessling (F.), Verhüttung von Zinkerzen mit Chlornatrium 484.

Kroupa (G.) und Janettatz (P.), Kupfergewinnung mit Hilfe des Konverterprozesses 485.

Patente.

Schumacher (H. A. G.), Erzeugung eines Rosa auf Indigo 485*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Cyklohexencarbonsäuren und deren Estern 485*. — Darst. von Oxycyklohexancarbonsäuren und Oxycyklohexancarbinolen 486*. — Darst. von gemischten Disazofarbstoffen für Wolle aus o,o-Diaminophenol-p-sulfosäuren 487*.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Darst. von substantiven Monoazofarbstoffen aus Acet-p-aminophenyloxynaphtylharnstoffmonosulfosäure 488*.

Kalle & Co., Darst. von Baumwolle färbenden Polyazofarbstoffen 488*.

Badische Anilin- und Soda-F Darst. wasserl. Farbstoffe der An reihe 489*.

Oehler (K.), Darst. blauer bis blausc Farblacke 489*.

Leuchs (C.) & Co., Darst. von Fa 489*.

Maetschke (M.), Darst. klarer Agarlö

Gesellschaft zur Verwertung d legschen wasserlöslichen Mi öle und Kohlenwasserstoffe, b. H., Darst. leicht und haltbar render Harzöle 490*.

Hartl jun. (K.), Überführung von und ölsäurehaltigen Fettsäuren in fe säuren mittels Schwefelsäure 490*.

Dehne (A. L. G.), Wasserreinigung Fällmittel 490*.

Krause (E.), Auflösen von Chemika die Wasserreinigung mit Hilfe von luft 490*.

Namenregister.

Alleman, G. 440.
Amar 464.
André, G. 465.
Arndt, K. 420.
Arsandaux, H. 477.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 489.
Bamberger, E. 442. 443. 444.
Baroni, E. 472.
Bechhold, H. 463.
Beckmann, E. 425.
Behrend, R. 435. 436. 442.
Behrens, H. 479.
Bender, C. 478.
Bender, O. 483.
Berthelot 463.
Bertram, W. 418.
Bertrand, G. 445.
Beulaygue, L. 479.
Beythien, A. 473.
Binz, A. 463.
Blum, L. 469.
Böcker, E. 446.
Böhm, C. R. 430.
Bone, W. A. 434. 437.
Borsche, W. 446.
Bottomley, J. F. 424.
Brühl, J. W. 456.
Brunel, L. 453.
Caldwell, B. P. 427.
Carpenter, F. W. 480.
Carré, P. 431.
Charpentier, A. 424.
Ciamician, G. 450.
Cownley, A. J. 464.
Cumming, A. Ch. 437.
Czerkis, M. 442. 443. 444.
Czerný, F. 467.
Defacqz 428.
Dehne, A. L. G. 490.
Delépine, M. 430.
Denning, A. D. 426.
Deprat 476.
Doebner, O. 452.
Dowzard, E. 482.
Duparc, L. 475. 476.
Durandière, De la 476.
Duval, H. 434.
Eberhardt, G. 442.
Elster, J. 417.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 485. 486. 487.
Feinbach, A. 467.
Fischer, O. 460.
Fleurent, E. 464.
Foà, C. 467.
Foote, H. W. 437.
Fränkel, A. 471.
Freund, M. 484.
Friedel, G. 430.
Fühner, H. 470.
Gabutti, E. 480.
Galine, A. 423.
Gatin-Gružewska, Z. 466.
Gauthier, D 436.
Geitel, H. 417.
Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslich. Mineralöle u. KW-stoffe, G. m. b. H. 490.
Gesellsch. für chem. Industrie in Basel 488.
Getman, F. H. 421.
Gottlieb, R. 471.
Guillemin, A. 424.
Gulden, P. 483.
Hantzsch, A. 440.
Hart, E. B. 472.
Hartl jun., K. 490.
Henstock, H. 434.
Hesse, P. 435.
Holmes, E. M. 464.
Janettatz, P. 485.
Jean, F. 472.
Jolles, A. 417.
Jones, H. C. 421.
Jones, H. O. 437. 480.
Jordis, E. 428.
Kablukow, I. 423.
Kalle & Co. 488.
Kiessling, F. 484.
Klatt, H. F. 436.
Kleine, A. 478.
Komppa, G. 456.
Krafft, F. 426. 433.
Krause, E. 490.
Kroupa, G. 485.
Küchler, H. 437.
Lacroix, A. 475. 476.
Langstein, L. 468.
Leighton, V. L. 451.
Leuchs (C.) & Co. 489.
Lewinski, J. 465.
Lindner, A. 436.
Loew, K. 449. 462.
Loeb, O. 471.
Ludwig, K. 429.
Lumsden, J. S. 417.
Maetschke, M.
Magnus, R. 47
Maquenne, L. 4
Martin, G. 42
Mayer, M. 468
Mazzucchelli,
Merz, L. 426.
Meunier, L. 4
Michael, A. 4
Möller, J. 461
Mrazec, L. 47
Mühlhaeuser,
Oehler, K. 48
Paradies, Th.
Partheil, A. 4
Paternò, E. 4
Pearce, F. 47
Perkin, W. H.
Posner, Th. 4
Price, T. S. 4
Rabe, H. 484.
Reiss, E. 481.
Renz, C. 430. 4
Richards, Th.
Ridenour, W.
Rimatori, C. 4
Rogers, L. 47
Rosenfeld, F.
Roux 430.
Ruhemann, S.
Rupe, H. 454.
Rupp, E. 417.
Sachs, F. 445.
Schlochoff, P.
Schmidt, G. 46
Schumacher, H 485.
Schwarz, L. 46
Semmler, F. W

Chemisches Central-Blatt.

04 Band 1. Nr. 6. 10. Februar.

Apparate.

ohn S. Lumsden, *Chemische Wagen.* Es wird eine Einrichtung beschrieben urch Figuren veranschaulicht, welche die Anwendung kleinerer Gewichte alb 1 g) durch Verschiebung von Reitergewichten auf entsprechend einge- Wagebalken ersetzt. (Chem. News **89**. 11—12. 1/1. Dundee. Univ. College.) MITTASCH.

. Rupp, *Über einen neuen Spektralflammenbrenner und eine Gassammelwanne rlesungszwecke.* Der Brenner besteht, abgesehen vom Fuſs, aus einem unten g erweiterten Glasrohr, welchem oberhalb der Kugel das Gaszuführungsrohr chmolzen ist. Central im Boden ist ein unten seitlich offenes Röhrchen mit Öffnung so angeschmolzen, daſs diese rechtwinklig zu einer zweiten solchen die ein Stück über der Kugel in das Hauptrohr eintritt, steht. Wenn die ge Erweiterung mit einer Salzlsg. gefüllt wird, und mit einem Gebläse in die ne Düse Luft getrieben wird, so wirkt dieser kleine Apparat, wie die be- en Inhalationsapparate und tränkt den aufsteigenden Leuchtgasstrom mit der g. Die Dimensionen des Brenners sind die des BUNSENschen. — Die Gas- elwanne hat ein gegossenes Bodenstück mit eingelassenem Glascylinder. l steht eine Stativstange, um die ein Stern von vier federnden Klemmen r angeordnet ist. In die Klemmen können Sammelcylinder eingehängt werden. berlauf im Boden verhindert, daſs die abfliefsende Fl. an nicht gewünschter entweicht. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 107—9. 2/1. 1904. [19/10. 1903.] Freiburg. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Elster u. H. Geitel, *Anschluſs von Resipienten aus Quarzglas an die Queck- ſtpumpe.* Quarz- u. Glasröhren lassen sich durch Schliffe (mit Hg-Dichtung) den, da es möglich ist, ein Quarzrohr in ein Glasrohr einzuschleifen u. um- t. Auch Vakuumröhren aus Quarz mit eingeführten Al-Elektroden lassen uf diese Weise herstellen. Die Herst. der (in Abbildungen skizzierten) App. mmt die Firma Dr. SIEBERT & KÜHN in Kassel. (Physikalische Ztschr. **5**. 15/1. 1904. [Nov. 1903]. Wolfenbüttel.) MITTASCH.

dolf Jolles, *Azotometer zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure und des toffs im Harne.* Vf. hat dem schon von ihm einmal abgeänderten KNOPschen neter eine neue, aus Fig. 3 ersichtliche Form gegeben. Das Behältnis für omlauge ist der Entwicklungsflasche eingeschmolzen. Der seitliche Hahn des kes dient zum Druckausgleich nach erfolgter Verb. des App. Der unter dem „Azotometer JOLLES-GÖCKEL" durch Dr. GÖCKEL-Berlin zu beziehende App. auſser zu volumetrischen Harnstoff- u. Harnsäurebestst. auch für jede andere gasvol. Best. dienen. (Österr. Chem. Ztg. **6**. 509—10. 15/11. Wien. Chem. Lab. von Dr. M. und AD. JOLLES.) WOY.

H. Wislicenus, *Einige neue Hilfsmittel für analytische Laboratorien.* 1. *ofen* zur Fernhaltung der Flammengase. Bei der Verwendung von Le ist eine genaue Best. des an CO_2 gebundenen Alkalis, des Fluors und der Me überhaupt ohne Fernhaltung der Flammengase kaum möglich. Bei den Fig. 4, der gleichzeitig Stativ und Dreifuſs ersetzt, ruht der Tiegel in einer platte, die Flammengase werden seitlich abgeführt. Die Haube aus dünnwa Glase dient zum Verglühen in Sauerstoff. — 2. Automatischer *Beutel* nach H. P. Barthel. Der App. wird durch eine Turbine betrieben, 2 Klöppel abwechselnd auf die gespannte Trommel fallen und in Minuten d das Klopfen mit der Hand in Stunden vollbringt, geleistet wird. — 3. *Ko wasserbäder* aus emailliertem Eisenblech nach H. Wislicenus u. H.

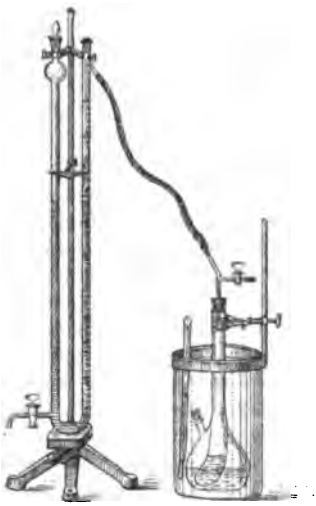


Fig. 3.

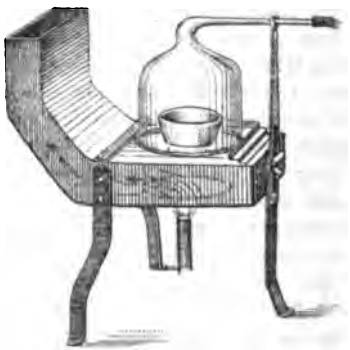


Fig. 4.

Mehrere Wasserbäder aus emailliertem Eisenblech, die beiderseitig je 2 s in gleichem Abstand übereinanderbefindliche Stutzen tragen, sind zu einer verbunden. Ein Wasserstandsregler am ersten Bade erhält den gleichen stand. Die Wasserbäder ruhen auf Dreifüſsen, an deren Ring zwei Aus angebracht sind, damit die heiſsen Gase der Flamme nach vorn und hinten aber nach den Seiten, wo die Gummischlauchstücke angebracht sind, entw (Chem.-Ztg. **27**. 1206. 9/12. 1903. Tharandt. Chem. Inst. der Forstakademie.)

W. Bertram, *Kochkolben mit kurzem, weitem, konischem Hals und aufgesch Kühlrohr.* (Fig. 5.) Durch Aufschliff des Kühlrohres (mit oder ohne auf den Rund- oder Erlenmeyerkolben wird ein Wasserzutritt über den halsrand in den Kolben unmöglich gemacht, welcher Umstand sich bei schliffenem Rohre, veranlaſst durch das sich auf dem Kolbenhalsrand ansam Kondensationswasser, beim Auseinandernehmen von Kolben und Kühler Mangel erwies. Ein Zusammenklemmen der beiden Schliffe erscheint hier schlossen, da sich nach allen Verss. die Teile leicht voneinander lösten kurze, weite Hals erleichtert das Einfüllen von Substanz, das Einpress Natriumdraht etc. Besonders zweckmäſsig erwies sich die Verbesserung bei mit metallischem Na in absoluten Flüssigkeiten, bei Anwendung leicht

igkeit zersetzlicher Substanzen, wie vieler Chloride, zur Herst. von Anhydriden ergleichen. — Der App. ist durch C. GERHARDT, MARQUARTs Lager chem. lien. Bonn a. Rh. zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 62. 20/1.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

thur **Michael**, *Valenshypothesen und der Verlauf chemischer Vorgänge.* (Vgl. f. pr. Chem. [2] **60**. 286. 409; C. **99**. II. 1097). Freie und gebundene sche Energie. Die Annahme, dafs die Valenz ein Mafs für die gesamte ät des Atoms sei, hält Vf. für unrichtig. Vielmehr ist nach ihm die Valenz Atoms lediglich ein rohes Mafs für die Resultante der gebun-, mittelbar u. unmittelbar wirkenden chemischen Kräfte, die im zur Geltung kommen. — Die Natur chemischer Umsetzungen. tropieregel ist das leitende chemische Prinzip, beim Ausgleich der atomaren it kann folgendes, dem bekannten mechnischen Satze, „ein Vorgang liefert ximum an äufserer Arbeit, wenn er reversibel geleitet wird" entsprechende he Gesetz zur Anwendung kommen: Bei der Vereinigung von nicht lischen mit metallischen Elementen wird deren Gesamtenergie vollständiger in gebundene Energie und Wärme verwandelt, je ändiger sich die entgegengesetzten atomaren Kräfte ausgleichen n. Mit diesem Gesetz sucht Vf. einige sonst unverständliche Tatsachen zu n, wie z. B. die auffallende Stabilität von *Magnesiumoxyd*, *Aluminiumsilikat*, *umphosphat* u. a. m., doch mufs bezüglich dieser Einzelheiten auf das Ori- erwiesen werden. Nach der Theorie des Vf. handelt es sich z. B. bei der von Na auf HCl zunächst um eine starke Anziehung der entgegengesetzten Energien des Cl-Atoms u. des Na-Moleküls, die zur B. des grofsen Moleküls Hiersuf findet ein Ausgleich der Energien des Cl und Na statt; es können ese Vorgänge nur dann vor sich gehen, wenn sich die Energien dieser Atome als die von H zu Cl ausgleichen. Es handelt sich also um die Verjagung, ie Ersetzung des H. In diesem Sinne bespricht Vf. noch die *Nitratbildung*, ur der *Cyanide*, die *Salzbildung*, die *Natriumacetessigestersynthese* In fast *yaniden* ist darnach das Metall direkt an N gebunden, ferner ist nach dieser die chemische Trägheit von CCl_4 u. die Neutralität von *Chlf.* zu erklären. weglichkeit des H-Atoms ist, im Gegensatz zu HENRICHs (Ber. Dtsch. chem. 2. 673; **35**. 1773. 3426) u. VORLÄNDERs (LIEBIGs Ann. **320**. 99; Ber. Dtsch. Ges. **35**. 2309. 4142) Annahme, nicht eine konstante Funktion desselben, u. lüsse dieser Forscher sind nach Vf. unhaltbar. — Beziehung zwischen ngswärme und Konstitution organischer Verbb. Vf. leitet folgendes ab: Die Bildungswärme von organischen Isomeren der Fettreihe, nen negativen organischen Kern gemeinsam haben, ist um so r, je bedeutender der gesamte, mittelbare und unmittelbare fs ihrer positiven KW-stoffgruppen auf diesen Kern ist. An der ieses Gesetzes bespricht Vf. die Verhältnisse zwischen *Propionaldehyd* und den *Butylalkoholen*, *Butenen* u. a. m. hinsichtlich ihrer Bildungwärmen u. dungsweisen, doch mufs bezüglich der vom Vf. durchgeführten Beispiele auf ginal verwiesen werden. — Die Grundlagen der Partialvalenshypo- Die THIELEsche Theorie (vgl. THIELE, LIEBIGs Ann. **306**. 89; C. **99**. II. ht nach Vf. mit dem Gesetz der Maximumentropie im Widerspruch. Vf. es an Beispielen in der aromatischen Reihe, am *Benzol*, *Phenol*, *Chinon* u. *lin* — auch hier mufs sich das Referat nur mit der Aufzählung der Bei- begnügen — und weist darauf hin, dafs THIELE selbst verzichtet hat, die

letzten Konsequenzen aus seiner Theorie zu ziehen. Schliefslich bespricht V
Additionen zu Verb. vom Typus R·CH=CH—CH=CH·R, wie die A
von Brom zu *Phenylcinnamenylakrylsäure*, das Verhalten von *Dibensalpropi*
gegen H und Br, das von *Butadien* sowie von *Bsl.* gegen H und Br, doc
auch hier wieder auf das Original verwiesen werden.

Die Entstehung der Materie selbst ist am einfachsten nach Vf. au
stoffe, Träger entgegengesetzter, ausschliefslich potentiell chemischer Energ
rückzuführen, die sich in einer langen Reihe entropisch verlaufender Vorg
die mannigfaltigen, heute wirksamen Energieformen verwandelten. Das E
gesetz gestattet den Schluſs, daſs die Beziehungen zwischen den Korpuskeln
denen waren, die wir zwischen den Atomen kennen. Es ginge daher die
bildung unter mehr oder minder vollständigem Ausgleich der korpuskularen E
vor sich. Stellt man sich vor, daſs bei der B. von Atomen die potentiellen E
der Korpuskeln sehr vollständig ausgeglichen, d. h. gebunden werden, so res
passive Stoffe, wie beispielsweise die Edelgase, deren Atome keinen zur B
atomiger Moleküle hinreichenden Überschuſs an freier Energie aufweisen.
nismäſsig aktive Atome zeigen zuweilen einen analogen Ausgleich ihrer üb
sigen freien Energien erst, wenn sie zum Moleküle zusammentreten, wie
Möglicherweise waren am Ende des korpuskularen Zeitalters die Bedingun
Entstehung unveränderlicher Atome nicht mehr gegeben. Es kann daher
menten mit sehr hohem Atomgewicht, wie es beim *Radium* der Fall zu sein
ein reversibler Vorgang eintreten, indem ein allmählicher Zerfall in korpu
Energien zu Stande kommt. Nach dieser Vorstellung sind die chemischen
schaften der Elementaratome in erster Linie eine Funktion der relativen An
positiven zu negativen Korpuskeln und des Verhältnisses ihrer potentiellen
bundenen Energie; weit untergeordnet ist der Einfluſs der M., die nur
additiven physikalischen Eigenschaften die Hauptrolle spielt. (J. f. pr. Chem
487—520. 21/12. 1903. Tufts College. Chem. Lab.) Roth-Br

Geoffrey Martin, *Beziehung zwischen negativer Elektrizität und der Va
Atomen.* (Vergl. Chem. News **87**. 162; C. **1903**. I. 1069.) Nach dem Vf. b
die negative Elektrizität, die an einem Atome haftet, die Höhe der Val
Elementes. Daſs durch Zuführung von Elektrizität die Valenz erhöht werde
zeigt das Beispiel einer Mischung von NO u. O, in welcher durch stille En
NO_2 entsteht, oder SO_2 und O mit der B. von S_2O_7. Bei der Elektrolyse v
H_2S scheidet sich an der Anode S ab, der in CS_2 l. ist; bei der Elektrol
SO_3-Lsg. (mehrwertiger S) dagegen erhält man S an der Kathode, u. zwar
Form. Ähnlich geht Cr als Kathode in den zweiwertigen, als Anode in de
wertigen Zustand über. Ein Element entwickelt eine hohe Wertigkeit, wenn
Anode gemacht wird, d. h. negative Elektrizität aufnimmt. (Chem. News
bis 26. 15/1. 1904. [7/12. 1903.] Kiel.) Mitt

Kurt Arndt, *Über physikalisch-chemische Messungen.* Vf. bespricht e
zahl physikalisch-chemischer Arbeitsmethoden, u. a. die Nachprüfung des
meters, das Dilatometer, Löslichkeitsmessungen, das Differentialtensimeter,
wandlungselement mit metastabiler Phase, Molekulargewichtsbest., Metho
chemischen Dynamik. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1245—54. 29/12. 1903.)

Vito Volterra, *Zahl der unabhängigen Bestandteile eines Systems.* Vf.
mathematisches Mittel an, um die für die Anwendung der Phasenregel
Zahl der unabhängigen Bestandteile eines Systems zu finden. Die Ind
Formeln aller im System vorkommenden Stoffe werden zu einer Deter

engefafst: fehlt ein Element in einer Verbindung, so wird der Index *O* zt. Bildet man die Subdeterminanten, und ist *n* die höchste Ordnung, bei eine von Null verschiedene Subdeterminante findet, so ist *n* die Anzahl bhängigen Bestandteile im System. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 417—19. 22/10. 1903.) W. A. Roth-Berlin.

rry C. Jones und Frederick H. Getman, *Die molekulare Gefrierpunktsgung in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte.* (Vgl. Amer. Chem. J. ; C. **1902**. II. 320.) Für eine grofse Reihe von Elektrolyten ist gefunden dafs die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für eine 0,1-n. bis 0,2-n. Lsg. in Minimum geht und dann über den theoretischen Wert hinausgeht, während Leitvermögen in diesen Konzz. keine Anormalität zeigt. Jones u. Chamer. Chem. J. **23**. 103; C. **1900**. I. 708) schlugen die Erklärung vor, dafs oft hygroskopischen — Substanzen, welche das Minimum zeigen, in konz. mit einigen W.-Molekülen labile Komplexe geben, so dafs die Lsg. für die hen Erscheinungen zu konz. erscheint, für die elektrischen hingegen nicht. len konzentriertere Lsgg. von chemisch und physikalisch ganz verschiedenen zen in Bezug auf ihr Leitvermögen und ihr krygoskopisches, ebullioskopisches raktometrisches Verhalten untersucht.

Best. des Gefrierpunktes werden ca. 30 ccm Lsg. verwendet; die in $^1/_{20}$° geteilten Beckmannschen Thermometer werden während der Einstellung des ewichts von *oben* geklopft. Die Temperatur des Kältebades lag „nur einige unter der Gefriertemperatur. Der Rührer besteht aus einem dicken Pt-Draht, dünnem, an der Glaswand schleifenden Draht umwickelt ist. An den Gektserniedrigungen werden — wegen der Konzentrationsänderung durch die cheidung — Korrekturen angebracht, die in konz. Lsgg. nur angenähert sein können.

Leitvermögen der Lsgg. wird bei 0° bestimmt in Arrheniusschen Gefäfsen U-Röhren, bei denen eine konstante Stellung der Elektroden gewährleistet verd. Lsgg. wird das Leitvermögen des W. abgezogen (2×10^{-6}). Die hung wird niemals durch Pipetten, sondern mit Hilfe von Mafskolben und bewirkt. Zur Best. des Kp. dient der App. von Jones (Amer. Chem. J. ; C. **97**. II. 457), zur Best. der Brechungskoeffizienten das Pulfrichsche ometer; die Zahlen beziehen sich auf Na-Licht. Meist wird nur die Zus. tterlsgg. durch Einwägen oder Analysieren direkt bestimmt. Die Beststs. -Erhöhungen sind die ungenauesten.

ts werden die Resultate anderer Forscher, namentlich, wenn sich die Zahlen d. Lsgg. beziehen, mit angegeben. Untersucht werden HCl (1—3-n)., LiCl ,18-n.; Minimum bei 0,24-n.), NH_4Cl (1—3-n.), NaCl (0,5—3-n.), KCl (0,2—3-n; n bei 0,5-n.), $CaCl_2$ (1—2-n.), $SrCl_2$ (1—2-n.), $BaCl_2$ (0,5 und 0,75-n.), HNO_3 n.), $LiNO_3$ (0,05—0,90-n.; Minimum bei 0,10-n.), NH_4NO_3 (0,5—3-n; die molekulare Erniedrigung nimmt mit steigender Konzentration stetig ab), $NaNO_3$ (1—3-n.; KNO_3 (0,4—1-n.; ebenso), H_2SO_4 (0,1—2,5-n.; Minimum für 0,30-n.), O_4 (0,05—1,4-n.; die molekulare Erniedrigung nimmt mit steigender Konon stetig ab), Na_2SO_4 (0,5-n.), K_2SO_4 (keine Gefrierpunktserniedrigung be- Na_2CO_3 (0,5-n.), K_2CO_3 (0,4—2,0-n.), H_3PO_4 (0,52—3,12-n.), KH_2PO_4 (0,5 -n.; die molekulare Erniedrigung nimmt mit der Konzentration ab), NaOH ,48-n.), KOH (0,5—2,5-n.). Wo über den Gang der molekularen Erniedrigung emerkt ist, wächst sie mit der Konzentration. Die Resultate werden in dargestellt. Die krygoskopischen Kurven für LiCl und $LiNO_3$ liegen denen reffenden SS. und denen der entsprechenden zweiwertigen Salze (Ca etc.) ls denen der anderen Alkalisalze; die der SS. liegen zwischen denen der

ein- und zweiwertigen Salze. Für Salze derselben natürlichen Gruppe ordn die Kurven umgekehrt wie die Atomgewichte der Metalle. Die Kurven f Leitvermögen sind für alle Substanzen ganz normal, die der Brechungsexpo fast gerade Linien. Die Kp.-Kurven zeigen wie die Gefrierpunktskurven sch Minima, aber erst in höheren Konzentrationen. Das steht mit der Ansic JONES und CHAMBERS in Einklang: die Hydrate sind in höheren Tempe noch instabiler als in tiefen. Die Werte für das Leitvermögen zeigen, daſs der Hydratation eine Ionisation hergeht. Eine der VAN DER WAALSschen Gl nachgebildete Formel kann die anormalen Gefrierpunktserniedrigungen ni klären. (Z. f. physik. Ch. **46**. 244—86. [Jan. 1903]. JOHN HOPKINS Univ. Chem W. A. ROTH-B

A. Partheil, *Über die zahlenmäſsige Beziehung der Atomgewichte.* Vf. eine Lsg. des Problems der zahlenmäſsigen Beziehung der Atomgewichte ge zu haben, indem er annimmt, daſs der Stoff nicht etwas der Energie gegen Gegenüberstehendes ist, sondern daſs es sich auch bei dem, was wir als Stof nehmen, um eine ähnliche Bewegungsform handelt, wie bei den Energieform Licht, Wärme, Elektrizität, daſs also die Energieform Stoff ähnlichen G gehorcht, wie die eben genannten Formen. Durch Multiplikation der Atomg der Elemente mit 16 erhält man nämlich Zahlen, welche bei der überwie Mehrzahl der Elemente mit den Schwingungszahlen gewisser Töne gut ü stimmen. Auf Grund dieser Betrachtungsweise hat Vf. für die Berechnu Atomgewichte A. G. der Elemente die Formel: A. G. $= o \times i$ aufgestellt, o die sog. Oktavenzahl (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 und 128) und i das Intervall dem Element zukommende Tonhöhe ist. — Dividiert man nun die Atomg durch die oben genannten Oktavenzahlen und wählt dabei diejenige Okta als Nenner, welche einen zwischen 1 und 2 liegenden Decimalbruch erg erhält man Brüche, welche bei der überwiegenden Mehrzahl der Elemente i Intervallen von Tönen so annähernd übereinstimmen, daſs man die Element aufsteigendem Atomgewicht in die 8 Oktaven (eine Oktave = 30 Töne) ei kann. Bezüglich der weiteren Einzelheiten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Ges. **13**. 466—77. [3/12.* 1903.] Königsberg.) DÜSTERB

Clemens Winkler, *Bemerkungen zur „Fünften Mitteilung der Kommiss die Festsetzung der Atomgewichte“.* Der Vf. repliziert auf die von LANDO OSTWALD (S. 1) veröffentlichte Mitteilung und plaidiert nochmals zugunst jedem Chemiker „vertrauten und aus vielen Gründen wertvollen“ Was einheit. Er betont, daſs seiner Ansicht nach die Gründe für die Einführu Sauerstoffbasis unzureichende sind, daſs ihre Verteidigung Widersprüche a und daſs das Hauptmotiv, nämlich die Rücksichtnahme auf die physikali Konstanten, anfänglich verschwiegen wurde. Schlieſslich erhebt er den (inz [vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 5] vom Vorstande der Deutschen chemisch sellschaft als nicht zutreffend zurückgewiesenen) Vorwurf, daſs die Atomge kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft die ihr gestellte Aufgab kürlich abänderte“, indem sie ein ursprünglich fremdes Element, die Änder Atomgewichtsbasis, hineintrug, „an welche man, wenigstens im Kreise der Ch vorher kaum gedacht hatte“. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4299—4302. 29/12 1903. Dresden.) STELZ

J. H. van't Hoff, *Molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur.* CENTNERSZWER (s. S. 241) ist festgestellt worden, daſs in verd. Lsgg. nichtfl Stoffe in NH_3 u. SO_2 äquimolekulare Mengen jener eine ungefähr gleiche Er der kritischen Temperatur bewirken, so daſs in voller Analogie zur Kp.-Er

iner molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur gesprochen werden deren Wert für SO_2 = 724, für NH_3 = 219 beträgt, Zahlen, die sich un- wie die Molekulargewichte der Lösungsmittel verhalten. — Vf. knüpft hieran tische Erörterungen, die vom osmotischen Druck der gel. Substanz ausgehen u der Schlufsfolgerung führen, dafs die relative molekulare Erhöhung ritischen Temperatur dem Molekulargewicht des Lösungsmittels rtional ist. Nach der DEPREZ-TROUTONschen Regel ist weiter zu erwarten, las Gesetz der Kp.-Erhöhung für übereinstimmende Temperaturen genauer mufs als für die Kpp. selbst. Zu einer Verallgemeinerung der entwickelten ungen fehlt gegenwärtig noch das experimentelle Material. (Chemisch Week- . 93—96. 14/11. [8/11.] 1903. Charlottenburg. MITTASCH.

heodore Williams Richards, *Einschliefsung und Okklusion von Lösungs- durch Kristalle.* Das Einschliefsen von W. durch Kristalle ist bei genauen sen, besonders bei der Atomgewichtsbest. eine gefährliche Fehlerquelle. Der llwassergehalt von $BaCl_2$-Kristallen nahm bei einem Vers. des Vf. regelmäfsig em mittleren Durchmesser der Kristalle ab (14,780% bei 0,5 mm, 14,760 bei m mittlerem Durchmesser, während die Theorie 14,744 verlangt). Pulvern rocknen von kristallwasserhaltigen Salzen entfernt das W. also nicht voll- g, da die vergröfserte Oberfläche die Absorption von W. begünstigt. Alle ittel, die die Absorption verhindern, vertreiben auch einen Teil des Kristall- s; also eignen sich kristallwasserhaltige Salze überhaupt nicht zu genauen en. Um „wasserfreie" Substanzen von der letzten Spur W. zu befreien, ist öhere Temperatur nötig, als gemeinhin angenommen wird; am sichersten ist lzen und Durchspülen der Schmelze mit den Dämpfen von NH_4-Salzen, am Sublimieren in einer absolut trockenen Atmosphäre.

ichtig ist ferner, bei der Herstellung der Präparate von vornherein schwer fernende Körper auszuschliefsen.

n Studium der kleinen Verunreinigungen, die von den Mineralien okkludiert geben häufig über die Bildungsweise und Vorgeschichte der Mineralien Auf- . Vf. möchte statt „fester Lsg." lieber den Ausdruck Okklusion durchgeführt ; die „Okklusion" ist die Grenze der Einschliefsung („inclusion"), wenn die iefsenden Zellen von der Gröfsenordnung der Moleküle sind. (Z. f. physik. . 189—96. HARVARD-Coll. Chem. Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

. Kablukow, A. Solomonow und **A. Galine**, *Druck und Zusammensetzung ämpfe von Lösungen in wässrigem Äthylalkohol.* Wird Salz zu einem ge- en Lösungsmittel gegeben, so wird sich der Dampfdruck und die Zus. des es ändern, wenn das Salz in den Komponenten des Lösungsmittels verschieden der verschiedene Affinität zu beiden besitzt. In W.-A.-Gemischen wird durch m allgemeinen der Dampfdruck und die prozentuale Menge des A. im Dampf werden müssen. Die Vff. messen den Dampfdruck der gemischten Lsgg. ,5° dynamisch und bestimmen die Zus. des Destillats densimetrisch. Die fserung des Gesamtdampfdruckes von Lsgg. eines und desselben Salzes ist onz. des Salzes in Lsg. ungefähr proportional, sie ist abhängig von der en Löslichkeit in den beiden Bestandteilen des Lösungsmittels: Die in A. Cl und NaCl erzeugen die gleiche molekulare Vergröfserung, die mit der des A. variiert. Die durch KBr und NaJ erzeugten Dampfdruckserhöhungen eringer, Weinsäure, die in W. und A. ll. ist, ändert den Dampfdruck nicht, erniedrigt ihn, da es in A. löslicher ist als in W. Die durch Dextrose be- Erhöhung ist kleiner als die durch Salze bewirkte. Der Erhöhung des Ge- mpfdruckes geht die relative Vergröfserung des A.-Gehaltes parallel; sie ist

ebenfalls der Salzkonzentration ungefähr proportional; die Änderung der Mole konzentration des Dampfes ist von dem Alkoholgehalt des Lösungsmittel abhängig. (Z. f. physik. Ch. **46**. 399—407. Moskau. Bauing.-Hochsch. Chem. W. A. ROTH-Be

A. Guillemin, *Osmose.* Vf. will eine einfachere Auffassung der Osmo durch erzielen, daſs er dieselbe in bestimmten Zusammenhang mit der „Ausdeh spannung" der Fll. (dem Streben, Dampf auszusenden) bringt; das auf solche entwickelte Gesetz des osmotischen Gleichgewichts lautet: Osmotisches Gle wicht ist vorhanden, wenn die Ausdehnungsspannung auf beiden Seiten eine durchlässigen Wand dieselbe ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 38—40. [MITTA

A. Speranski, *Dampfdruck der festen Lösungen.* In einer isomorphen Mis muſs der Dampfdruck nach VAN'T HOFF kleiner als der der Komponenten Das bestätigt der Vf. an festen Lsgg. von β-Naphtol in Naphtalin mittels etwas abgeänderten BREMER-FROWEINschen Tensimeters, das mit Paraffinöl bes ist. Das Öl, das den Naphtalindampf absorbiert, ist durch Hg geschützt. Dampfdruck des β-Naphtols kann man vernachlässigen, der des festen Napl ist bei 60° 1,24, bei 70° 2,92, bei 80° 6,44 mm Hg, der des überschmolzenen der Theorie gemäſs gröſser gefunden als der des festen. Der F. des Napl und die Differenz der Temperaturkoeffizienten der Dampfdrucke in beiden Agg zuständen $\left(\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}\right)$ berechnet sich aus den bestimmten Daten in guter einstimmung mit dem Befund. Vf. berechnet aus den beobachteten Dampfd erniedrigungen der festen Lsgg. das Molekulargewicht des gel. β-Naphtol findet 200—250, also näher dem doppelten Formelgewicht (2×144). Für β- tylamin (143) berechnet sich in einer festen Lsg. 160, in einer flüssigen Lsg α-Naphtol gab in einer fl. Naphtalinlsg. 157. (Z. f. physik. Ch. **46**. 70—78. M Chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Be

J. Frank Bottomley, *Die Molekularformeln geschmolzener Salze, wie sie ihre molekulare Oberflächenenergie bestimmt werden.* (J. Chem. Soc. Londo 1421—25. 31/12. 1903. — C. **1904**. I. 139.) HE

J. Stark, *Ionisierung durch den Stoſs negativer Ionen von glühender* Ein Ion, daſs eine genügend groſse Spannungsdifferenz ohne Zusammenstoſs läuft, gewinnt so viel kinetische Energie, daſs es ein neutrales Gasteilchen seinen Stoſs ionisieren kann. Vf. hat in mehreren Arbeiten eine allgemeine *sto/stheorie* entwickelt, die an experimentellem Material geprüft werden soll den beschriebenen Verss. wurde einem ∩-förmigen Kohlenfaden innerhalb Glaskugel ein Metallstift gegenüber gestellt; der letztere diente als Anode glühende Kohlenfaden als Kathode für eine elektrische Strömung durch da Durch die erzeugte hohe Temperatur wird starke Elektrisierung u. Ionisieru der Kathodenoberfläche bewirkt. Die Ionisierungsspannung muſs, wie au Vers. zeigt, konstant und von der Temperatur unabhängig sein; sie beträgt negativen Elektronionen in Hg-Dampf 11 Volt, in N 27 Volt. Betreffs der zahlr weiteren Angaben und theoretischen Erörterungen (Einfluſs der festen Begre auf Ionisierung u. Stromstärke, sekundärer Glimmerstrom u. s. w.) sei auf da ginal verwiesen. (Physikalische Ztschr. **5**. 51—57. 15/1. 1904. [10/11. 1903]. tingen.) MITTA

Augustin Charpentier, *Verschiedene Eigenschaften physiologischer Stra* (Vergl. S. 234.) Die von den Nerven ausgehende Strahlung ist der von den

ausgesandten nicht völlig gleich. Während die Muskelstrahlung mit den n-
en BLONDLOTs im wesentlichen übereinstimmt, scheint die Nervenstrahlung
en noch andersartige Elemente zu umfassen. Ein Al-Blättchen von $^1/_2$ mm
hält einen Teil der Nervenstrahlen auf, während der durchdringende Teil
lie eigentlichen n-Strahlen) durch weitere Al-Blättchen nicht beeinflufst wird.
die Muskelstrahlung von der Nervenstrahlung spezifisch verschieden ist, wird
dadurch bestätigt, dafs nur die Strahlung eines Nerven unter dem Einflufs
cher Kompression merklich zunimmt, und dafs sie eine stärkere Wirkung auf
hosphoreszenzschirm ausübt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 45—46. [4/1.*].)
MITTASCH.

. **Zenghelis**, *Chemische Reaktionen bei extrem hohen Temperaturen.* Bei der
ennung des reinsten Kohlenstoffs kann man wegen der Dissociation der Ver-
ungsprodd. nicht über 2500° kommen. Bei der Verbrennung von Aluminium
lie hindernde Dissociation fort, und man kann die Rk. auf einen sehr kleinen
konzentrieren. Vf. verbrennt vorgewärmtes Al in reinem Sauerstoff; Al_2O_3,
O, MgO verdampfen bei der so erzeugten Temperatur partiell. Ersetzt man
auerstoff während der Rk. durch Stickstoff, so bildet sich Aluminiumnitrid,
die Temperatur sinkt. Beim Erkalten des Tiegelinhaltes verbindet sich un-
nnt zurückgebliebenes Al stets mit dem Stickstoff der Luft. Mit überhitztem
rdampf verbindet sich das hocherhitzte Al fast explosionsartig. In N_2O ver-
t das Al zu einem Gemisch von Nitrid und wenigem Oxyd; in NO verbrennt
ensiver, das dabei entstehende Nitrid oxydiert sich durch CrO_3 zum Oxyd,
NO_2-Dämpfe entweichen. In CO und CO_2 verbrennt das hocherhitzte Al
lls, der meiste Kohlenstoff verbrennt dabei, und es bildet sich wenig Carbid.
arbid gibt mit w. W. eine regelmäfsige CH_4-Entw. Der bei der hohen Tem-
ır nicht vom Al gebundene Sauerstoff wird zum Teil in Ozon verwandelt.
t die höchsten bisher auf chemischem Wege erzielten Temperaturen erreicht,
indestens so hoch wie die des elektrischen Ofens liegen. (Z. f. physik. Ch.
7—92. Athen. Techn. Hochsch. Chem. Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

rnst Beckmann, *Gefrier- und Siedeversuche zu Molekulargewichtsbestimmungen.*
lenjodid zeigt bei Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln zwei verschiedene
+4° (flache, breite, blattartig verzweigte Nadeln) und +4,47° (zarte, dünne
n). Die zweite Modifikation ist die stabilere. Die beiden Isomeren besitzen
verschiedene Gefrierkonstanten (137 u. 144) u. verschiedene latente Schmelz-
en (11,2 Kal. und 10,7 Kal.). Die Isomerie mufs an den festen Zustand ge-
n sein, wie beim Benzophenon. Das Molekulargewicht des Schwefels in
lenjodid ist (unabhängig vom F.) S_8, das des Selens, das nur wl. ist, Se_{10}, das
hosphors P_4, das des Jods J_2. (Vgl. GARELLI und BASSANI, Gaz. chim. ital.
407; C. **1901**. II. 395.)
ie Literaturangaben über die Molekulargewichte von Aluminium- und Eisen-
l werden ausführlich diskutiert. In äth. und alkoh. Lsgg. ergeben sich Mole-
ewichte, die sich mit steigender Konzentration von dem einfachen Formel-
ht entfernen. Vf. wählt Br_2 als Lösungsmittel wegen seiner kleinen dissociierenden
und findet 528—584 (Al_2Br_6 = 534). Das Al wird im App. selbst aufgelöst;
fs ganz reines Br_2 verwendet werden; das Al wird, um die Rk. zu mäfsigen,
ine Ag-Röhren, die dem Br_2 nur langsam Zutritt gestatten, eingeschlossen. —
olekulargewichte vieler Substanzen sind mit den äufseren Bedingungen
derlich.
ie molekulare Siedepunktserhöhung des Br_2 wird mit CBr_4 zu 52 bestimmt.
mbenzoesäure hat in Br_2-Lsgg. durch Association ein um die Hälfte zu grofses

Molekulargewicht. Ferner werden untersucht $SnBr_4$, $SbBr_3$, $AsBr_3$. (Z. f. physik. 46. 853—66. Leipzig. Lab. angew. Ch.) W. A. Roth-Ber

Anorganische Chemie.

T. Slater Price und **A. D. Denning**, *Einfluſs von Persulfaten auf die lytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin.* (cf. Dtsch. chem. Ges. **35**. 291; C. **1902**. I. 558.) Kalium- u. Ammoniumpersulfa werden durch kolloidales Platin nicht zers., befördern aber die Zers. von H_2 schwefelsaurer und in neutraler Lsg. Benutzt man gleichzeitig angesetzte, bereitete Lsgg. von kolloidalem Pt, so ist die Erhöhung der Zersetzungsgesc digkeit der zugesetzten $K_2S_2O_8$-Menge proportional. Bei geringerer Konz H_2SO_4 steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit. Das $K_2S_2O_8$ wird bei Ggw. H_2O_2, H_2SO_4 u. kolloidalem Pt ebenfalls ein klein wenig zers. Die Zers. des ist in neutraler Lsg. etwa doppelt so groſs als in saurer, die Beschleunigun Zers. durch $K_2S_2O_8$ ist in beiden Fällen gleich. Bringt man $K_2S_2O_8$ u. H_2O_2 Pt zusammen, so zers. sich das H_2O_2 weit schneller als ohne Ggw. eines F körpers, doch nehmen die Zersetzungskonstanten rasch ab, weil das $K_2S_2O_8$ nur katalytisch wirkt, sondern wie $KMnO_4$ mit dem H_2O_2 reagiert, allerdings einer geringen Geschwindigkeit. Noch erheblicher ist die Abnahme der Konst wenn bei Ggw. von Pt $H_2S_2O_8$ an Stelle des K-Salzes verwendet wird. In bis drei Stunden sinkt die „Konstante" auf die Hälfte ihres Wertes. Die H beschleunigt die Zers. des H_2O_2, aber die Anfangswerte der Zers.-Konst sind um so gröſser, je kleiner die Konz. der freien S. ist. Diese auffallend scheinung wird weiter untersucht. Die schwefelsaure Lsg. der Überschwefel allein ist mit und ohne Zusatz von kolloidalem Pt ziemlich haltbar; ebenso sich H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ in Abwesenheit von Pt ziemlich wenig.

Die Vff. stellen sich auf den Standpunkt von Kastle u. Loewenhart (A Chem. J. **29**. 563; C. **1903**. II. 179), daſs das $K_2S_2O_8$ durch H_2O_2 in das zersetzliche K-Salz der Caroschen S. $[S_2O_5(O_2K)_2]$ verwandelt wird, das le zerfällt als H_2O_2 und $K_2S_2O_8$, und unter dem Einfluſs des kolloidalen Pt O-Abspaltung wieder in $K_2S_2O_8$ übergeht. Zwischen H_2O_2 und $H_2S_2O_8$ geh entsprechende Prozeſs vor sich, daneben aber noch eine zweite Rk. mit we seitiger Zers. (Z. f. physik. Ch. **46**. 89—102. Birmingham. Univ.) W. A. Roth-E

F. Krafft und **L. Merz**, *Über das Sieden von Schwefel, Selen und Tell Vakuum des Kathodenlichts.* In einer vorläufigen Mitteilung über Verflücht von Metallen im Vakuum des Kathodenlichts (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 17(**1903**. II. 183) wurde angegeben, daſs Selen u. Tellur als in leeren Räumen flüchtige Substanzen zu bezeichnen sind. Ersteres destillierte, im elektrischen in Quarzglasgefäſsen erhitzt, bei einer äuſseren Temperatur von 380°, let unter den gleichen Bedingungen bei 550° rasch über. Nimmt man nun an die Temperaturen der sd. Elemente etwa 70—80° tiefer liegen als die äu Heiztemperaturen — was Vf. am Zn (vgl. das obige Citat!) s. Z. beobachtet — so hätte man für das Tellur die überraschend tiefe Siedetemperatur von für das Selen 310° schätzungsweise anzunehmen. Die Vff. wurden durch dies wägungen veranlaſst, die Siedetemperaturen von Se und Te im elektrischen direkt zu bestimmen und mit derjenigen des Schwefels zu vergleichen. Be Tiefe der dazu in Betracht kommenden Temperaturen reichten hierfür Gefäſs Glas vollkommen aus. Die Messung der Temperatur der sd. Substanz gescha elektrischem Wege mittels eines Platin-Platinrhodiumelementes, welches in

n geschlossenen Glasröhrchen in die Siedecylinder eingesetzt war. Im übrigen rach die Versuchsanordnung der im C. **1903**. II. 183 beschriebenen. Das r siedete so bei grünem Kathodenlicht bei 478° bei einer Steighöhe der Dämpfe 58 mm, *Selen* bei 310° entsprechend einer Steighöhe von 60 mm. Bei einem , *Schwefel* im Heizraum des elektrischen Ofens zu destillieren, erwies es sich als endig, Gefäfse mit sehr geringer Steighöhe zu benutzen; er dest. dann konstant n 140° ab. Bei einem Vergleich der Siedepunkte der drei Elemente im Vakuum des odenlichts bemerkt man eine Regelmäfsigkeit in den Siedepunktsdifferenzen, man sie in homologen Reihen nicht schärfer hat, u. wie sie nicht gröfser sein , wenn S, Se und Te eine natürliche Triade des periodischen Systems bilden, neuerdings bekanntlich zuweilen bestritten wird. Diese Siedepunktsbestst. n sich übrigens, wie die Vff. angeben, auch ohne den elektrischen Ofen in gelichen Destillationskolben u. unter Messung der Temperatur mit bis auf 500° chbaren Quecksilberthermometern aus Borosilikatglas leicht ausführen. Für r beobachtet man in diesem Falle einen Kp. von 471—472° (unkorr.) bei 40 mm höhe, für *Selen* 311°. *Schwefel* in kristallisierter Form angewandt, sd. bei vorigem Erhitzen (keine Überhitzung des Siedegefäfses!) und niederer Steighöhe chen 136—138°, bei 115 mm Steighöhe zwischen 151—152°. Die Temperaturen en gleich beobachtet, ob man das Thermometer im Dampfe oder im sd. Schwefel Ist jedoch das Vakuum kein vollkommenes, oder verfährt man bei Erhitzung ger vorsichtig, so ändert sich das Bild der Dest. sofort wesentlich. Das Termor steigt in solchen Fällen von 160 auf 202°, indem die M. bei 180° dickflüssig dunkelbraun (kolloidal) wird und vorübergehend zu sieden aufhört. Zwischen -208° (unter 40 mm Steighöhe) geht dann die Hauptmenge des S über. Ähnliegen die Verhältnisse bei 115 mm Steighöhe; die Destillationstemperatur e für diesen Fall bei 223—225° gefunden. Bei Messung der Temperatur findet im ersteren Falle 183—187°, im letzteren 199—202°. Daraus folgt: dafs die enzdauer des dickflüssig und dunkelbraun gewordenen S innerhalb gewisser zen sachgemäfser Erhitzung von der Höhe der darüber lagernden Dampfsäule ngt; der kolloidale S bietet sich daher als ein Bewegungszustand dar. Da r die überhitzen Dämpfe des kolloidalen S von der Steighöhe der Siedegefäfse mselben Sinne beeinfluſst werden, wie beim normal sd. S, so scheint der Zu der Schwefeldämpfe mehr vom Druck, der in ihnen vorhanden ist, als von absol. Temperatur beherrscht zu werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4344 350. 29/12. [14/12.] 1903. Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) HÖNIGSBERGER.

3. **Palmer Caldwell**, *Notiz über den „Budde-Effekt" mit Bezug auf Brom.* (MELLOR hem. Soc. London **81**. 1280; C. **1902**. II. 324) ist bei Verss. über den Einfluſs Belichtung auf die Vereinigung von H und Cl zu dem Resultat gelangt, dafs ie chemische Aktivität des Chlors in merkbarem Grade verstärkender Einfluſs Abwesenheit von W. nicht nachweisbar ist. Vf. ist bei gelegentlichen Verss. Brom zu Ergebnissen gelangt, die ebenfalls dagegen sprechen, dafs die bei htung eintretende Volumenvergröfserung — der BUDDE-Effekt — auf eine ierung der Moleküle zurückzuführen sei. Das Phänomen müfste sich sonst Chlor in bedeutend stärkerem Grade bemerkbar machen, als beim Br, was in lichkeit nicht der Fall ist. Ob die Annahme MELLORs richtig ist, dafs der DE-Effekt dadurch hervorgerufen wird, dafs ein Teil des vom feuchten Cl abierten Sonnenlichtes sich in Wärme umwandelt, mufs dahingestellt bleiben. e dem so, so müfste die Temperatursteigerung beim Br gröfser sein, als beim was mit den Verss. des Vfs. nicht im Einklang steht. (Amer. Chem. J. **31**. 33. Jan. 1904. [1/11. 1902.] New-Orleans. La. Tulane Univ. of Louisiana.)

ALEXANDER.

Defacqz, *Über eine neue Methode zur Darstellung einiger wasserfreier, kris linischer Fluoride.* Vf. hat durch doppelte Umsetzung von Manganfluorür (Moiss u. Venturi, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1158; C. **1900**. I. 1200) mit Met haloidsalzen eine Reihe von Fluoriden in kristallinischer Form dargestellt. schrieben wird vorerst die Darst. von *Fluorcalcium* aus MnF_2 und $CaCl_2$. Die U setzung ist eine vollständige, wenn die Menge des entstehenden $MnCl_2$ im Verhält zum vorhandenen $CaCl_2$ eine sehr geringe ist. Es bildet sich nämlich, sobald a $CaCl_2$ in CaF_2 übergegangen ist, durch Einw. des überschüssigen $MnCl_2$ auf CaF_2, *Calciumfluochlorid*, $CaF_2 \cdot CaCl_2$, während ein Überschufs an $CaCl_2$ das Fl chlorid sofort wieder zers. Die Rk.: $MnF_2 + 2CaCl_2 = CaF_2 \cdot CaCl_2 + MnCl_2$ eine allgemeine. Sie tritt ebenfalls mit dem Calciumbromid und -jodid, sowie den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Ba u. Sr ein. — Zur Darst. des Flu calciums erhitzt man ein Gemisch von 10 g MnF_2 und 100 g $CaCl_2$ 2 Stunden 1000—1200° und behandelt das zerriebene Reaktionsprod. zunächst mit k., spä mit salzsäurehaltigem, h. W. Das zurückbleibende Fluorcalcium besteht, wenn M. auf 1200—1400° erhitzt worden war, aus Würfeln, dagegen aus Oktaed wenn die Temperatur 800—1000° betragen hatte. Das Fluorcalcium ist in sc $MnCl_2$ l., ebenso in einem schm. Gemisch von $MnCl_2$ und $CaCl_2$. (C. r. d. l'Ac des sciences **137**. 1251—53. [29/12.* 1903].) Düsterbehn

Eduard Jordis, *Über Salze des Antimons mit organischen Säuren.* Vf. betrach die Unbeständigkeit der Stibiosalze und die verhältnismäfsig grofse Beständigk des Brechweinsteins vom Standpunkte der Ionentheorie aus und hält sie du diese eindeutig erklärt, ohne dafs man für die sog. komplexen Salze besondere setze anzunehmen braucht. (Z. f. angew. Ch. **17**. 41—45. 8/1. Erlangen. Ch Univ.-Lab.) Woy

E. Paternò u. **E. Mazzucchelli**, *Kolloidale Eigenschaften des Calciumfluor* Da CaF_2 schwer auszuwaschen ist und leicht durch das Filter geht, liegt die V mutung nahe, dafs sich der Nd. kolloidal löst. Verss., kolloidale Lsgg. von C in Abwesenheit von Elektrolyten durch Mischen äquivalenter Mengen $Ca(OH)_2$ HF-Lsgg. herzustellen, führten nicht zum Ziel; dagegen entstehen beim Fällen Alkalifluoridlsgg. durch einen Überschufs von Calciumchlorid oder -nitrat un Umständen kolloidale CaF_2-Lsgg. Am besten wird nur die Hälfte des Ca ge und die Konz. so gewählt, dafs sich zum Schluſs ein F in etwa 15 l Lsg. befin

Durch Dialyse lassen sich alle Elektrolyte herauswaschen, durch Verdamp über H_2SO_4 im Vakuum läfst sich die Lsg. konz., doch scheiden sich an der O fläche stets Schüppchen von CaF_2 aus. Die Lsgg. opaleszieren leicht, doch st die Opaleszenz beim Konzentrieren nicht. Bis 2%ige Lsgg. lassen sich darstel doch halten sich solche nicht lange, verdünntere sind Monate lang haltbar.

Durchsichtige, kaum sichtbare Ndd. von CaF_2, die in Lehrbüchern häufig wähnt werden, haben die Vff. nie beobachtet, die Ndd. waren stets milchig-t Die fällende Kraft zahlreicher Elektrolyte wird studiert; die SS. rangieren n ihrer Stärke, die Basen ebenso; wenig dissociierte Salze, wie $HgCl_2$, u. organis Nichtelektrolyte, wie Methylalkohol oder Phenol, sind fast ohne Wirkung. Schw metallsalze, besonders Pb- und Zn-Salze, fällen stärker als NH_4-, diese stärker Alkalisalze, von denen Ferrocyanide, Sulfate, Triphosphate am stärksten, Chlor Nitrate und Chlorate am schwächsten wirken, Fluoride stehen in der Mitte. Erdalkalisalze haben ziemlich geringe fällende Kraft. Während Alkaliacet Benzoate u. Succinate eine starke Wirkung zeigen, ist die der Tartrate u. Citr sehr gering. Salze von Al fällen in kleinen Mengen, ein Überschufs löst den wieder, letztere Erscheinung tritt bei Zusatz von Cr-Salzen nicht auf. CaF_2-Ls

im ganzen beständiger als z. B. $Al(OH)_3$-Lsgg. Beim Fällen reagiert der Nd. chst mit den fällenden Lsgg. (wie Oxalsäure oder Alkalioxalaten) nicht; erst längerem Erhitzen wandelt sich der Nd. in Oxalat um. Der Satz: Corpora agunt, nisi soluta findet also auf kolloidal gel. Körper keine Anwendung. die CaF_2-Lsg. keine feine Suspension ist, folgt u. a. auch daraus, daſs Ammosalze, die gefälltes CaF_2 lösen, das kolloidal gel. zunächst ausfällen. Setzt man KF ein wenig $AgNO_3$ zu und arbeitet mit sehr verd. $CaCl_2$- oder CaJ_2-Lsgg., ann man gemischte kolloidale Lsgg. von CaF_2 u. AgCl oder AgJ erhalten. Will man eine kolloidale Lsg. eines beliebigen Stoffes darstellen, so muſs man allen bisherigen Erfahrungen die Anwesenheit von schwachen SS. und von vermetallsalzen ausschlieſsen.

Die Ausfällung des CaF_2 ist irreversibel. Das Entstehen von kolloidalen Lsgg. der „peptonisierenden" Wirkung (GRAHAM) des Überschusses an Ca-Salzen zuschreiben. Nimmt man äquivalente Mengen von KF u. $CaCl_2$, so tritt in konz. g. rasche Fällung ein, in $^1/_{32}$-n. Lsg. am langsamsten. Ein Ca-Überschuſs fällt onz. Lsgg. rasch, in verd. hält er die Fällung auf; steigert man die Verdünng, so fällt das CaF_2 wieder rascher aus. Wird der Ca-Überschuſs gröſser, so len die konzentrierteren Lsgg. weniger haltbar, die verdünntesten haltbarer.

Das — schnell — aus konz. Lsgg. fallende CaF_2 ist gelatinös und hat andere nschaften wie der aus verd. Lsgg. sich absetzende pulverige Nd. Je nach der z. der beiden Mutterlsgg. kann eine ca. $^1/_{100}$-n. Lsg. von CaF_2 opaleszierend, erklar oder vollkommen trübe sein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. 20—28. 22/10. [8/10.] 1903.) W. A. ROTH-Berlin.

Otto H. Witt u. **Kurt Ludwig**, *Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Bariumnitrit.* Von Salzen der salpetrigen S. sind nach dem bekannten techhen Verf. nur die Na- und K-Verb. darstellbar, weil z. B. die Erdalkalinitrate Blei erst bei einer Temperatur reduziert werden, bei welcher sich die entchenden Nitrite bereits weiter in Stickoxyd und Metallsuperoxyde zers. — Ein nderes Interesse bot jedoch die Gewinnung von *Bariumnitrit*, welches einerseits Herst. anderer Nitrite durch doppelte Umsetzung mit Sulfaten ermöglichen u. auch zur Bereitung mineralsalzfreier Diazolsgg. geeignet sein muſste. Die innung von *festen Diazoverbindungen* nach GRIESS gestaltet sich mit Hilfe von Nitrat so, daſs man die Amine in schwefelsaurer Lsg. mit diesem Salz diazotiert das Filtrat vom $BaSO_4$ mit A. und Ä. fällt. — Aus ähnlichen Gründen haben bereits K. ARNDT (Z. f. anorg. Ch. **27**. 341; C. **1901**. II. 166) und J. MATUEK (Die Chem. Ind. **25**. 207; C. **1902**. I. 1266) mit der Darst. von Ba-Nitrit häftigt. Ersterer setzte Ag-Nitrit mit Ba-Chlorid um, letzterer benutzte ein der vandlung von Chile- in Kalisalpeter analoges Verf. Er übergoſs ein äquimoleres Gemisch von Na-Nitrit u. Ba-Chlorid mit wenig W. u. reinigte die nachnder auskristallisierenden Salze durch mehrfaches Umlösen. Die von ihm anbene Ausbeute von 78% der Theorie an (noch unreinem) Ba-Nitrit ist jedoch nur ver zu erreichen. — Die von MATUSCHEK für Kochsalz gehaltene Ausscheidung eht nicht aus reinem NaCl, sondern enthält fast die Hälfte des angewendeten l_2, während die entsprechende Menge $NaNO_2$ sich der Umsetzung entzieht. n. Eine physikochem. Erklärung dieser Erscheinung hat inzwischen MEYERFER [Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 261] gegeben.) — Der erwähnte Übelstand läſst jedoch vermeiden, wenn man an Stelle von 2 Mol. $NaNO_2$ **4** Mol. Nitrit auf ol. $BaCl_2$ einwirken läſst u. wie folgt arbeitet: In eine sd. Lsg. von 360 g 96%ig. O_2 in 1 l W. trägt man ein Gemisch von 360 g Nitrit und 610 g $BaCl_2$ ein, ert vom ausgeschiedenen NaCl im Dampftrichter h. ab und schleudert das ausallisierende Ba-Nitrit gut ab. Die Mutterlauge wird zum Auflösen neuer

Mengen $NaNO_2$ und $BaCl_2$ benutzt und das Rohprod. aus wenig W. (1 kg Sal 300 ccm W.) umkristallisiert. Man erhält so 85% der Theorie an reinem Sa Zus. $Ba(NO_2)_2 + H_2O$. Prismatische Kristalle, die sich schon bei 115° unte gabe von NO zu zers. beginnen. Sehr kons. wss. Lagg. des Salzes dürfen d nicht lange im Sieden erhalten werden; verd. Lagg. sind dagegen, wie auc feste Präparat, das übrigens trotz seiner grofsen Löslichkeit nicht hygrosk ist, völlig beständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4384—89. 29/12. [14/12.*] Berlin. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZN

G. Friedel, *Calciumaluminat.* Durch Mischen von 6 g Calciumoxyd mit 3 g Al enthaltenden Auflösung von Aluminiumchlorid in 40—55 ccm W. en beim Erhitzen im mit Platin gefütterten Stahlrohr auf 500° das Calciumalu $3Al_2O_3, 4CaO, 3H_2O$. Dasselbe bildet aus 12 verzwillingten rhombischen Indiv bestehende sternförmige Polyeder, welche sich in kristallographischer Hinsic allgemeinen mit den entsprechenden Symmetrien des tesseralen Systems d jedoch auf keinen Fall aus Individuen hervorgegangen sind, die bei der Tem tur, bei welcher sie sich ausgeschieden haben, regulär waren. Bezüglich de stallographischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. Minéral. **26**. 121—26.) HAZA

C. R. Böhm, *Die Zerlegbarkeit des Praseodyms.* Nach einer Zusammenst der über die Zerlegung des Didyms und die Einheitlichkeit des Praseodym liegenden Arbeiten kommt Vf. besonders auf die Unterss. von SCHOTTLÄ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 569; C. **92**. I. 661) zu sprechen. Er hat die Ori präparate SCHOTTLÄNDERs nachuntersucht und gefunden, dafs sie gar nich Hilfe der Doppelnitrate erhalten worden sind, sondern durch fraktioniertes K der Alkali-Doppelsulfate, und zwar durch Hinzufügen von Kaliumnitratlsgg. z Sulfatlsgg. der seltenen Erden. Vf. kommt auf Grund seiner bei dem Fraktio grofser Erdmengen mittels Chromsäure (Z. f. angew. Ch. **15**. 1282; C. **1903**. I gewonnenen Erfahrungen zu folgenden Schlüssen: Eine in nur geringerer M vorhandene Komponente des Praseodyms, die $Pr\alpha$ bezeichnet werden soll 2 Banden, λ 596 und λ 589,6. Eine zweite Komponente, $Pr\beta$, charakterisie Banden λ 481,0 und λ 444,0. Die Ursache der Braunfärbung des Praseodym oxyds dürfte dieser Komponente $Pr\beta$ zuzuschreiben sein. Die dritte, von K $Di\eta$, vom Vf. $Pr\gamma$ bezeichnete Komponente gibt nur den Absorptionsst λ 469,0. Vf. spricht sich entschieden gegen die Einheitlichkeit des Prase aus, die bisher nur von v. SCHEELE (Z. f. anorg. Ch. **27**. 53; C. **1901**. I. 103 teidigt worden ist. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1220—24. 22/12. 1903.) W

Carl Renz, *Indiummolybdat.* (*Berichtigung.*) Die frühere Angabe des (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2763; C. **1901**. II. 971), dafs *Indiummolybdat* sic Trennung von Zink und Indium verwenden läfst, hat sich inzwischen als nic treffend erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4394. 29/12. [9/12.] 1903. Br Chem. Inst. d. Univ.) STELZN

Organische Chemie.

Marcel Delépine, *Über die α-Aminonitrile.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 1257—59. [28/12.* 1903.] — C. **1904**. I. 353.) DÜSTERBE

Roux, *Neue sich von den Zuckern ableitende Basen.* (Kurze Reff. nach

cad. des sciences; s. C. **1901**. I. 1196; **1902**. I. 565; II. 348. 1356.) Nach-
gen ist folgendes. Glucamin. Das *Glucamin* ist im Gegensatz zum Glucos-
in der Hitze relativ beständig. Es vermag, je nach der Konzentration seiner
mehr oder weniger Kalk zu lösen; die Lsgg. werden durch A. gefällt, koagu-
beim Erhitzen und verflüssigen sich wieder beim Erkalten, ohne indessen
r völlig klar zu werden. Wird von rauchender HCl bei 125° und von Kali-
bei 100° nicht angegriffen. Natriumhypobromit und Bromwasser zers. das
min zunächst in Glucose und N, bezw. NH_3; bei weiterer Einw. wird alsdann
lucose unter B. von Oxalsäure zerstört. Reduktion mittels HJ und rotem P
30° führt zum *n. α-Hexylamin*. — *Diglucoxamid*, $C_6H_{13}O_5NH \cdot CO \cdot CO \cdot$
$H_{13}O_5 + 1{,}5H_2O$, bildet sich ebenfalls durch Auflösen von Glucamin in sd.
ster, F. 178°, in W. leichter l. als in A., wird bei 110° wasserfrei. — *Acetyl-*
glucamin, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : NC_6H_{13}O_5$, Nadeln, F. 172°, ll. in W., wl. in
ird durch sd. verd. SS. wieder gespalten. — Durch Einw. von CS_2 auf *Amino-*
l, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, in wss. Lsg. entsteht das *Merkaptodihydrothiazol*, $C_3H_5NS_2$,
GABRIEL, F. 106°; vgl. auch KNORR u. ROESSLER, Ber. Dtsch. chem. Ges.
278; C. **1903**. I. 1215. — Galaktamin. *Galaktamin* ist gegen Hitze weniger
ndig, als das Glucamin; es löst wie letzteres Kalk. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**.
44. Jan.) DÜSTERBEHN.

. **Carré**, *Über die Phosphorsäureester des Glycerins*. (Fortsetzung von S. 257.)
Di- und Triester werden durch k. W. unter B. der gewöhnlichen Glycero-
horsäure verseift. Der Triester zerfällt ziemlich rasch (in 2—3 Tagen), die
fung des Diesters erfordert längere Zeit. Diese Umwandlung geht in der
itze bedeutend rascher vor sich, doch entsteht in diesem Falle stets auch
freie Phosphorsäure. — Die *Glycerophosphorsäure* läßt sich entgegen den
en von ADRIAN u. TRILLAT (J. Pharm. Chim. [6] **7**. 226; C. **98**. I. 907) durch
einer Suspension des Pb-Salzes in ausgekochtem W. mit H_2S und Einengen
iltrats bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 gewinnen. Die Konzentration
ei Vermeidung der B. von Diester den Punkt $2PO(OH)_2OC_3H_5(OH)_2 + H_2O$
überschreiten. Sirupöse, bisher nicht kristallinisch zu erhaltende Fl., die
ohne teilweise Zers. in Phosphorsäure und Diester erhitzt werden kann. —
solierung des *Diesters*, welcher die Konstitution $OH \cdot PO{<}(O \cdot CH_2)_2{>}CHOH$
, gelang nicht. Er ist in denselben Lösungsmitteln l. wie der Monoester;
Salze sind in W. leichter l. als die der Glycerophosphorsäure. — Der *Triester*,
H_3O_3, ist infolge seiner Unlöslichkeit in W., A., Ä., Aceton etc. leicht durch
ten A. von den beiden anderen Estern zu trennen; er bildet eine schwam-
pulverisierbare, harte M. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 47—49. [4/1.*].)
DÜSTERBEHN.

ohn White, *Einige Doppelsalze des Bleies*. CARIUS (LIEBIGS Ann. **125**. 87)
urch Erhitzen von Alkylhaloiden mit Bleiacetat im Rohr Verbb. von der
einen Formel $Pb(Hal) \cdot C_2H_3O$ erhalten. Die B. solcher Verbb. ist leicht ver-
ch unter der Annahme, daſs die Dissociation des Bleiacetats, wie die anderer
ze (vgl. VON ENDE, Z. f. anorg. Ch. **26**. 129; C. **1901**. I. 357) in zwei
verläuft:

$$\text{I. } Pb(C_2H_3O_2)_2 = Pb(C_2H_3O_2)^{\cdot} + C_2H_3O_2' \qquad \text{II. } Pb(C_2H_3O_2)^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + C_2H_3O_2'$$

t während der ersten Phase ein Alkylchlorid zugegen, so findet eine Rk.
en dem positiven Ion $Pb(C_2H_3O)^{\cdot}$ und dem negativen Ion Cl' statt, und es
Bleichloroacetat, $PbCl(C_2H_3O_2)$, und relativ wenig dissociiertes Alkylacetat
et. Es ist anzunehmen, daſs durch die umgekehrte Rk., d. h. durch Einw.
lkylacetat auf $PbCl_2$ das gleiche Prod. erhalten werden kann. Dies ist jedoch

nicht der Fall, weil z. B. Äthylacetat nur sehr wenig dissociiert und $PbCl_2$ darin nur sehr schwer l. ist. Dagegen findet bei Anwendung von Metallacetaten eine Rk. statt, bei welcher als erstes Prod. die B. einer Verb. $Pb(Hal)C_2H_3O$ angenommen werden muſs. Beim Bleijodid, das zunächst ausschlieſslich in diesem Sinne untersucht worden ist, konnte diese Verb. nicht isoliert werden. Die erhaltenen Prodd. entsprechen immer dem allgemeinen Typus $[Pb(Hal)C_2H_3O_2 + M \cdot C_2H_3O_2]$.

Experimentelles. *Bleiacetojodid*, $PbJ(C_2H_3O_2)$, konnte nach den Angaben von CARIUS (l. c.) durch Erhitzen von Äthyljodid mit etwas mehr als 1 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 1 Mol. $C_2H_4O_2$ im Rohr auf 140° nicht erhalten werden. (Wie Vf. in einer Fuſsnote bemerkt, scheint nach neueren Verss. die Darst. bei Änderung der Versuchsbedingungen zu gelingen.) Doppelsalze desselben können durch Auflösen von PbJ_2 in den entsprechenden Acetatlsgg. gewonnen werden. Reine Salze wurden nur aus solchen Acetaten erhalten, die sich in mäſsig verd. A. nicht zu schwer lösen, weil die betreffenden Jodide sehr unbeständig sind und besonders durch W. sehr leicht zers. werden. — Na-Doppelsalz, $PbJ(C_2H_3O) + NaC_2H_3O_2 \cdot {}^1/_2 C_2H_4O_2$. B. 40—50 g Natriumacetat werden in so viel 80%igen A. gelöst, daſs eine mäſsig konz. Lsg. entsteht, 2—5 ccm Eg. zugesetzt und die sd. Lsg. allmählich mit 10—12 g frisch gefälltem PbJ_2 versetzt. Aus der erhaltenen Lsg. scheidet sich zuerst Natriumacetat aus, das entfernt wird. Flache, orthorhombische, weiſse Platten, die bei ca. 90° schwach gelblich, bei 95—100° orangerot werden und bei 124—125° unter teilweiser Zers. schmelzen. Die Kristallessigsäure wurde durch Erhitzen im Vakuum auf 78°, J, Pb und Na in der üblichen Weise bestimmt. Das Salz läſst sich nur aus A., der eine beträchtliche Menge Natriumacetat enthält, umkristallisieren. Neben den Kristallen des beschriebenen Salzes scheiden sich in wechselnden Mengen dünne, perlmutterglänzende, weiſse Säulen aus, die spezifisch leichter sind, als das als Hauptprod. entstehende Salz, und durch Dekantieren von diesem getrennt werden können. Die Zus. dieser Verb. entspricht der Formel $PbJ(C_2H_3O_2) + 3NaC_2H_3O_2 \cdot {}^1/_2 C_2H_4O_2$. — K-Doppelsalz, $PbJ(C_2H_3O_2) + KC_2H_3O_2$, entsteht leichter als das Na-Salz durch Auflösen von PbJ_2 in einer konz., nicht mit Essigsäure versetzten Lsg. von $KC_2H_3O_2$ in 50—60%igem A. Ist wahrscheinlich identisch mit einem Salze, das TOMMASI (Ann. Chim. Phys. [4] 25. 162; Bull. Soc. Chim. Paris 17. 337) durch Auflösen von PbJ_2 in wss. Kaliumacetatlsg. erhalten hat, und dem dieser die Formel $2PbJ(C_2H_3O_2) + KC_2H_3O_2$ zuerteilt. Wird erst bei 205° schwach gelb und schmilzt bei 208—208,5° ziemlich scharf ohne Zers. Aus der Mutterlauge kristallisiert beim Eindampfen das Doppeljodid $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$. — Das NH_4-Doppelsalz, $PbJ(C_2H_3O_2) + NH_4C_2H_3O_2$, wird analog wie das Na-Salz ohne Zusatz von Essigsäure erhalten. Es ist schwerer l. als das Na- u. K-Salz u. kann nicht wie letztere durch Erwärmen mit der Mutterlauge wieder in Lsg. gebracht werden. Orthorhombische Prismen, F. (unter Zers.) 166—167°, ist sehr unbeständig. Aus der Mutterlauge wurde Ammoniumbleijodid, $NH_4PbJ_3 \cdot 2H_2O$, erhalten. — In Bleiacetat ist PbJ_2 schwerer l. als in Alkaliacetaten. In einer Lsg. von 50 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 100 ccm 93%igem A. und 30 ccm Eg. lösen sich 4 g PbJ_2. Aus der Lsg. scheidet sich in monoklinen Prismen, zuweilen in kreuzförmigen Zwillingskristallen, das Pb-Doppelsalz, $PbJ(C_2H_3O_2) + Pb(C_2H_3O_2) \cdot {}^1/_2 C_2H_4O_2$ aus. F. 202 bis 205° (ohne Zers.).

Durch Lösungsmittel werden die Acetojodide zers. Bei der Einw. von W. wird fast augenblicklich PbJ_2 gebildet, das sich durch die charakteristische orangegelbe Färbung zu erkennen gibt. Allmählich wird die Färbung wieder heller, bis sie schwefelgelb geworden ist. Der Rückstand besteht dann aus PbJ(OH). Absoluter A. wirkt in ähnlicher Weise auf die Doppelsalze ein. Die Leichtigkeit, mit der die Zers. eintritt, ist in diesem Falle in weitgehendem Maſse von der Art des Salzes abhängig. So wird das am leichtesten entstehende K-Salz bei 7-tägigem

Digerieren mit A. kaum verändert, das NH_4-Salz zeigt in derselben Zeit geringe Zers., während das Na-Salz fast vollkommen zers. wird. Die B. von PbJ_2 bei der Zers. durch W. oder A. ist leicht verständlich, wenn angenommen wird, daſs sich die Acetojodide [$PbJ(C_2H_3O_2) + MC_2H_3O_2$] in $PbJ(C_2H_3O_2) + MC_2H_3O_2$ spalten, u. daſs sich das erstere im Sinne der Gleichung: $2PbJ(C_2H_3O_2) = PbJ_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2$ zers. Die allmählich erfolgende B. von PbJ(OH) kann nur auf eine im Sinne der Gleichung: $PbJ(C_2H_3O_2) + H_2O = PbJ(OH) + HC_2H_3O_2$ verlaufende Rk. zurückgeführt werden, da W. auf PbJ_2 nicht unter B. von PbJ(OH) einwirkt. Da zuerst schnell PbJ_2 und nur allmählich PbJ(OH) gebildet wird, muſs die Gleichung:

$$2PbJ(C_2H_3O_2) \rightleftarrows PbJ_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2$$

umkehrbar sein. Daſs dies der Fall ist, geht daraus hervor, daſs PbJ_2 durch Schütteln mit k., viel überschüssiges $Pb(C_2H_3O_2)_2$ enthaltendem W. in PbJ(OH) umgewandelt werden kann, eine Rk., die, wie experimentell nachgewiesen wurde, auch durch allmählichen Zusatz von Essigsäure nicht verhindert werden kann. (Amer. Chem. J. **31**. 1—24. Jan. 1904. [Juni 1903.] Lincoln. Univ. of Nebraska.) ALEXANDER.

F. Krafft, *Über Reindarstellung hochmolekularer Säureester durch Vakuumdestillation.* Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daſs die Reindarst. der den Fetten nahestehenden, bisher schwer zugänglichen hochmolekularen Ester des Glykols und Glycerins bei Benutzung der Dest. im Vakuum des Kathodenlichts wesentlich gefördert wird. Die untersuchten Verbb. zeigen unter den gegebenen Bedingungen scharfe KpKp.; als leichtflüchtige Körper für das Vakuum müssen die Äthylester der höheren Fettsäuren gelten, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, in der auch die Eigenschaften der Glykolester der Fettsäuren zusammengestellt sind:

Ester	Formel	Kp. unter 0 mm Druck	Steighöhe in mm	F.
Äthylstearat	$C_{18}H_{35}O_2C_2H_5$	139°	25	—
Äthylpalmitat	$C_{16}H_{31}O_2C_2H_5$	122°	25	—
Äthylmyristat	$C_{14}H_{27}O_2C_2H_5$	102°	25	—
Äthyllaurinat	$C_{12}H_{23}O_2C_2H_5$	79°	25	—
Äthylendistearat	$C_2H_4(C_{18}H_{35}O_2)_2$	241°	20	79°
Äthylendipalmitat	$C_2H_4(C_{16}H_{31}O_2)_2$	226°	20	72°
Äthylendimyristat	$C_2H_4(C_{14}H_{27}O_2)_2$	208°	20	64°
Äthylendilaurinat	$C_2H_4(C_{12}H_{23}O_2)_2$	188°	20	54°

Die Darst. der Glykolester geschah durch 10-stünd. Erhitzen von Äthylenchlorid mit den bei 140° getrockneten, gepulverten K-Salzen der Fettsäuren auf 180°. Erhitzt man mit überschüssigem Äthylenchlorid 12—15 Stdn. auf 135—140°, so entstehen die Chloräthylester, entsprechend mit Äthylenbromid die Bromäthylester.

β-Chloräthylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, F. 44°, Kp_0. 138°. — *β-Bromäthylpalmitat*, $C_{18}H_{33}O_2Br$, F. 62°; Kp_0. 144°. — *β-Chloräthylmyristat*, $C_{16}H_{31}O_2Cl$, F. 34°; Kp_0. 115°. — *β-Bromäthylmyristat*, $C_{16}H_{31}O_2Br$, F. 48°; Kp_0. 148°. — *β-Chloräthyllaurinat*, $C_{14}H_{27}O_2Cl$, F. 24°; Kp_0. 100°. — *β-Bromäthyllaurinat*, $C_{14}H_{27}O_2Br$, F. 36°; Kp_0. 124°.

Monoglyceride der höheren Fettsäuren entstehen leicht durch Erhitzen der scharf getrockneten Kaliseifen mit Monochlorhydrin in einer CO_2-Atmosphäre auf höhere Temperaturen (160—190°) im Einschmelzrohr. Nach dieser Methode hat Vf. auch das im reinen Zustande bisher noch nicht erhaltene *Monobenzoin*, $C_3H_7O_2 \cdot CO_2C_6H_5$, dargestellt; Kristalle vom F. 36°; Kp_0. 124°; liefert durch Schütteln mit

NaOH und Benzoylchlorid Tribenzoin. — *Monolaurin*, $C_3H_7O_3 \cdot CO_2C_{11}H_{23}$, durch Erhitzen von getrocknetem Kaliumlaurinat mit α-Monochlorhydrin auf 180°, F. 59°; Kp_0. 142°; ist in geringem Maſse hygroskopisch. — In analoger Weise wurde *Monomyristin*, $C_{17}H_{34}O_4$, gewonnen; jedoch entstehen hier, wie in dem Falle des Monopalmitins geringe Mengen von Di- und Triglyceriden, die sich auf geeignete Weise entfernen lassen; F. 68°; Kp_0. 162°. — *Monopalmitin*, $C_{19}H_{38}O_4$, F. 72°. — *Monostearin*, $C_{21}H_{42}O_4$, F. 78°. — *Monoolein*, $C_{21}H_{40}O_4$, F. 35°. — Beim Schütteln und kurzen Erwärmen mit NaOH und Benzoylchlorid gehen alle Monoglyceride in neutrale Triglyceride über. — *Dibenzoylmonopalmitin*, $C_3H_5(CO_2C_6H_5)_2(CO_2C_{15}H_{31})$, Kristalle aus A., F. 69°. — *Dibenzoylmonomyristin*, $C_3H_5(CO_2C_6H_5)_2(CO_2C_{13}H_{27})$, weiſse Blättchen aus A., F. 65°.

Aus Verss., die Vf. schlieſslich mit rohen Fetten angestellt hat, kann angenommen werden, daſs auch Triglyceride im Vakuum des Kathodenlichts unzers. flüchtige Substanzen sind; so konnte aus dem durch A. isolierbaren Fett des Lorbeeröls durch Vakuumdest. bei 260—275° dest. *Trilaurin*, $C_{39}H_{74}O_6$ (F. 45°), erhalten werden. Ebenso liefert das Fett der Muskatbutter im Vakuum des Kathodenlichts bei 290—300° dest. *Trimyristin*, $C_{45}H_{86}O_6$, F. 55°. — *Tripalmitin*, welches im Vakuum bei ca. 310—320° übergeht, lieſs sich nach diesem Verf. nicht mehr glatt aus japanischem Pflanzentalg darstellen; es scheint dabei eine teilweise Zers. zu erleiden; dasselbe gilt für *Tristearin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4339 bis 4344. 29/12. [14/12.] 1903. Heidelberg. Lab. d. Prof. F. Krafft.) Hönigsb.

H. Duval, *Über die Salpetersäureester der Oxysäuren*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 678; C. **1903**. II. 488.) Bei direkter Nitrierung der unreinen Milchsäure entsteht stets ein Gemisch von Milchsäurenitrat mit Milchsäureanhydriden. Bessere Resultate erhält man bei der Einw. von HNO_3 auf die Zinksalze der Oxysäuren. — *Milchsäurenitrat*, $CH_3 \cdot CHONO_2 \cdot COOH$, durch allmählichen Zusatz von 20 g Zinklaktat zu einem Gemisch von 25 g rauchender HNO_3 und 40 g konz. H_2SO_4 unter Vermeidung einer starken Temperatursteigerung; schwach gelbliches Öl, mischbar mit W., A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — *α-Oxybuttersäurenitrat*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHONO_2 \cdot COOH$, dargestellt wie die vorhergehende Verb., schwach gelbliche Nadeln, F. 45°, sll. in W., A., Ä., Bzl., weniger in Lg. — *Nitrat des Glykolsäuremythylesters*, $CH_2ONO_2 \cdot COOCH_3$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{20}. 82,5°, Kp. 165° unter Zers., l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. und Lg., neutral gegen Lakmus, entzündet sich bei Berührung mit einem glühenden Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1262—64. [28/12.* 1903.].) Düsterbehn.

William A. Bone und **Herbert Henstock**, *Die Eliminierung von Bromwasserstoff aus Brom-as-dimethylbernsteinsäure und aus Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 158. In Zeile 10 dieses Referats muſs es statt „Letztgenannte S." heiſsen „$\omega,\omega,\omega',\omega'$-Tetramethyldihydromuconsäure"; auch die Angabe K_{25}. = 0,001684 bezieht sich auf die ungesättigte S.) *Brom-as-dimethylbernsteinsäure* kann aus Chlf. umkristallisiert werden und ist ll. in W., A., Ä., wl. in Chlf., unl. in PAe. — *$\omega,\omega,\omega',\omega'$-Tetramethyldihydromuconsäure*, durchsichtige Prismen aus PAe., ist sll. in W., A., Ä. und liefert ein Ag-Salz von der Zus. $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Ihr Anhydrid hat Kp_{20}. 116—120° und wird durch sd. W. in eine auch aus $\omega,\omega,\omega',\omega'$-Tetramethyldihydromuconsäure direkt durch Kochen mit verd. H_2SO_4 zu gewinnende, in weiſsen Nadeln kristallisierende *Säure* vom F. 60 bis 61° übergeführt; letztere hat gleichfalls die Zus. $C_{10}H_{16}O_4$, wird durch Umkristallisieren aus PAe. in Tetramethyldihydromuconsäure zurückverwandelt und stellt vermutlich eine dimorphe Form der letzteren dar.

Durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali wird *Bromtrimethylbernsteinsäure*

anhydrid übergeführt in *Oxytrimethylbernsteinsäure*, $C_7H_{12}O_5$, weifse Kristalle aus h. Bzl., F. 151°, $K_{25.} = 0{,}0938$. — Die bei Einw. von Diäthylanilin auf Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid sich bildende *Methylendimethylbernsteinsäure* ist ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., unl. in PAe., gibt ein Ag-Salz von der Zus. $Ag_2C_7H_8O_4$ und liefert bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein flüssiges Anhydrid, $C_7H_8O_3$, vom Kp. 210—215°; ihr Diäthylester, $C_{11}H_{18}O_4$, ist ein farbloses, äth. riechendes Öl und hat $Kp_{20.}$ 126—127°, $D^{20}_{20.}$ 1,0091. (J. Chem. Soc. London **83**. 1380—91. 31/12. 1903. Manchester. Owens College.) Henle.

Robert Behrend und **Paul Hesse**, *Über Kondensation von Aminocrotonsäureester mit Senfölen*. Für das bei der Einw. von Phenylsenföl auf Aminocrotonsäureester neben Phenylmethylthiouracil entstehende Additionsprod. beider Reagenzien haben Behrend u. Buchholz (Liebigs Ann. **314**. 224; C. **1901**. I. 370) die Konstitution eines *Iminoacetthiomalonanilsäureesters*, $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CS \cdot NHC_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, wahrscheinlich gemacht. Dafs diese Annahme zutrifft, liefs sich neuerdings von den Vff. auf zwei verschiedenen Wegen nachweisen.

Erstens läfst sich der Körper durch Silbercarbonat entschwefeln und liefert dabei den aus Phenylisocyanat und Aminocrotonsäureester darstellbaren *Iminoacetmalonanilsäureester*, $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NHC_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, F. 125—126°; zweitens wird er durch konz. HCl bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von H_2S, NH_3, Anilin, Alkohol, Essig- u. Malonsäure gespalten. Aus der Entstehung von Malonsäure geht aber mit Sicherheit hervor, dafs das Phenylsenföl an den Kohlenstoff und nicht an die Aminogruppe des Aminocrotonsäureesters angelagert wird.

Beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Aminocrotonsäureester entsteht hauptsächlich das Additionsprod. neben wechselnden Mengen des Phenylmethylthiouracils; bei längerem Stehen tritt aber auch schon bei Zimmertemperatur die Rk. ein, und man erhält ausschliefslich Iminoacetthiomalonanilsäureester. Dagegen entsteht bei 1—2-stündigem Erhitzen auf 130—140° im wesentlichen *Phenylmethylthiouracil* neben beträchtlichen Mengen öliger Nebenprodd., aus denen sich geringe Mengen des Iminoacetthiomalonanilsäureesters isolieren lassen.

Methylsenföl und Aminocrotonsäureester reagieren bei Zimmertemperatur nicht oder nur sehr langsam, beim Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht ausschliefslich *Iminoacetmalonestermethylthiamid*, $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CS \cdot NHCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, lichtgelbe Prismen oder Nadeln (aus etwa 50%igem A.), F. 145—146°. Mit Sicherheit liefs sich die Konstitution dieses Körpers nicht erweisen, jedoch läfst die Analogie seiner Eigenschaften mit denen der Phenylverb. kaum einen Zweifel zu. Die Entschwefelung des Kondensationsprod. gelingt wie bei der Phenylverb. mittels Silbercarbonat u. führt zum *Iminoacetmalonestermethylamid*, $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NHCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, farblose Kristalle, F. 124—126°.

Unter den angegebenen Bedingungen bildet sich aus Methylsenföl und Aminocrotonsäureester kein *Dimethylthiouracil*, wohl aber entsteht dies, wenn man die Reagenzien auf 150° oder bei Ggw. von etwas W. auf dem Wasserbade erhitzt (Ausbeute nur etwa 10% der berechneten); weifse Kristallblättchen (aus h. W. oder 80%igem A.), F. 271—273°. Das Dimethylthiouracil läfst sich analog dem Methylthiouracil durch Erhitzen mit konz. HCl entschwefeln; das Reaktionsprod. ist identisch mit dem *β-Dimethyluracil*, F. 261—262°, das nach den Unterss. von Behrend und Dietrich (Liebigs Ann. **309**. 265; C. **1900**. I. 21; vgl. auch Behrend und Thurm, Liebigs Ann. **323**. 160; C. **1902**. II. 889) als 1,4-Dimethyluracil anzusprechen ist. Die Entstehung des β-Dimethyluracils aus dem Dimethylthiouracil liefert einen weiteren, wenn auch vielleicht nicht ganz einwandfreien Beweis für die Konstitution des ersteren Körpers. (Liebigs Ann. **329**. 341—50. 21/12. [8/10.] 1903. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) Helle.

Robert Behrend, *Darstellung des N-Chloraminocrotonsäureesters.* Nach Vers. von **Adriaan Lindner**. Zur Darst. des *N-Chloraminocrotonsäureesters* löst man Aminocrotonsäureester in der 3—4-fachen Menge Ä., setzt fein zerteiltes Eis zu u. schüttelt alsdann mit der berechneten Menge weder sauer reagierender, noch gröfseren Überschufs an Alkali enthaltender Hypochloritlsg. (durch Sättigen etwa 10%iger KOH mit Chlor entstehend; 1 Mol. Hypochlorit auf 1 Mol. Ester) $^1/_4$ Stde. lang. Den beim Verdunsten der getrockneten äth. Lsg. bleibenden Rückstand kristallisiert man aus PAe. um. (LIEBIGs Ann. **329**. 367. 21/12. [8/10.] 1903. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) HELLE.

Hugo F. Klatt, *Kondensation von Glucose durch Schmelzen mit Chlorammonium.* Erhitzt man ein inniges Gemisch von reiner wasserfreier Glucose mit 1% NH_4Cl auf 120—130°, so schmilzt es allmählich, es entstehen unter H_2O-Austritt *Glucosine* und neben unveränderter Glucose braune Farbstoffe und wasserunl., huminartige Substanzen; B. osazonbildender Zucker findet dabei nicht statt. Mit Phenylhydrazin u. p-Bromphenylhydrazin ergeben diese Glucosine keine wl. Hydrazone oder Osazone, sie gären nicht mit Hefe, werden durch Diastase nicht gespalten, reduzieren FEHLINGsche Lsg. und alkal. Silberlsg., werden durch verd. SS. unter Rückbildung von Glucose gespalten, durch HNO_3 zu d-Zuckersäure oxydiert und durch Jod nicht gefärbt. Durch fraktionierte Fällung mit A. können Endfraktionen erhalten werden, deren Drehungsvermögen durch weiteres Fraktionieren nicht mehr gesteigert wird. Die Analysen dieser Glucosine stimmen ziemlich gut auf die Formel $(C_6H_{10}O_5)_5 \cdot H_2O$, jedoch weisen die Molekulargewichtsbestimmungen auf kleinere Moleküle, nämlich $(C_6H_{10}O_5)_5 \cdot H_2O$ und $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$, hin.

Die Eigenschaften der erhaltenen, in Alkohol-H_2O-Mischung schwerstlöslichen Endfraktionen sind folgende:

$[\alpha]_D$	Molekulargewicht	Reduktionsvermögen (Glucose = 100)
107,22°	—	8,58
105,96°	636—643	10,09
105,47°	628—657	10,12
104,71°	498—502	10,38

Andere Fraktionen mit geringerer spezifischer Drehung zeigen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ein geringeres Molekulargewicht (362—383), drehen schwächer rechts und reduzieren stärker.

Ob in den Endfraktionen wirklich chemische Individuen vorliegen, oder ob, wie es die Molekulargewichtsbestimmungen annehmen lassen, bei der Kondensation Di- bis Tetraglucosine entstehen, erscheint vorläufig noch als zweifelhaft; jedenfalls wurden die Substanzen so weit gereinigt, wie es die Fällung mit A. zuläfst.

Mit den Glucosinen von GRIMAUX haben die beschriebenen grofse Ähnlichkeit, jedoch geht diese nicht so weit, um die Körper für identisch zu erklären. (LIEBIGs Ann. **329**. 350—62. 21/12. [8/10.] 1903. Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) HELLE.

D. Gauthier, *Verbindungen der Saccharose mit einigen Metallsalzen.* Vf. hat nachstehende, kristallinische Verbb. der Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, (im folgenden mit R bezeichnet) mit einer Reihe von Salzen dargestellt $R \cdot KJ \cdot 2H_2O$, $R \cdot LiCl \cdot 2H_2O$, $R \cdot LiBr \cdot 2H_2O$, $R \cdot LiJ \cdot 2H_2O$, $R \cdot CaBr_2 \cdot 3H_2O$, $R \cdot CaJ_2 \cdot 3H_2O$, $2R \cdot BaCl_2$, $2R \cdot BaBr_2$ und $2R \cdot BaJ_2$. Die Sr-Salze vereinigen sich ebenfalls mit der Saccharose zu kristallinischen Verbb., doch erfordert deren B. sehr lange Zeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1259—60. [28/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Alfred Stock u. **Hans Küchler**, *Über J. Thomsens vermeintliche Darstellung des Kohlensulfids, CS.* Beim Überleiten von mit *Schwefelkohlenstoffdampf* gesättigtem Stickstoff über schwach glühendes Kupfer erhielt J. THOMSEN (Z. f. anorg. Ch. **34**. 187; C. **1903**. I. 808) ein Gas, welches er, auf Grund des zur Verbrennung erforderlichen Betrages Sauerstoff, für *Kohlensulfid*, CS, hielt. — Unzweifelhaft ist dieses Gas jedoch nichts anderes als mit CS_2-Dampf gemischter, vielleicht auch etwas CO_2 enthaltender Stickstoff. Denn die Kontrollverss. der Vff. zeigten, daſs es nie gelingt, auch wenn man die Cu-Spiralen fast 1 m lang wählt, allen CS_2 zu zers. Der Rest des letzteren läſst sich aus dem angeblichen CS durch starkes Abkühlen als Tau niederschlagen und durch seine Eigenschaften leicht identifizieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4336—39. 29/12. [1/12.] 1903. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Norman Smith, *Das von Thomson beschriebene Kohlenmonosulfid.* Die von THOMSON beim Überleiten einer Mischung von N u. CS_2-Dampf über stark erhitztes Cu beobachteten Erscheinungen (vergl. Z. f. anorg. Ch. **34**. 187; C. **1903**. I. 808), die von ihm als Beweis für die Existenz einer Verb. CS aufgefaſst werden, lassen sich auch erklären durch die B. von Oxyden des C (da das verwendete Cu niemals völlig frei von Oxyden ist). Die Ggw. von CO_2 wurde durch STOCK und KÜCHLER (siehe vorstehendes Ref.) erwiesen, die auch vergeblich CS durch Verflüssigung zu isolieren suchten. Vf. hat die Verss. THOMSONS wiederholt u. sowohl die B. von CO_2 wie CO beobachtet. Auch wenn die Ggw. von N ausgeschlossen und lediglich in einer Atmosphäre von CS_2-Dampf gearbeitet wurde, fanden sich im resultierenden Gasgemisch CO_2 und CO. (Chem. News **89**. 25. 15/1. [6/1.] Manchester.) MITTASCH.

Alexander Charles Cumming, *Die Bildung von Harnstoff durch direkte Hydrolyse von Bleicyanat.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1391—94. 31/12. 1903. Melbourne. Chem. Univ.-Lab. — C. **1904**. I. 160.) HENLE.

H. W. Foote, *Silber- und Kaliumrhodanide und ihre Löslichkeit.* Bilden zwei Salze mit gemeinsamem Ion Doppelsalze, so läſst sich ihre Existenz aus der konstanten Zus. von gesättigter Lsg. oder Bodenkörper nachweisen. Vf. wendet die Methode auf die von WELLS und MERRIAM (Amer. Chem. J. **28**. 265; C. **1902**. II. 1306) beschriebenen K-Ag-Doppelrhodanide an; von den drei beschriebenen Salzen ($3K \cdot 1Ag$, $2K \cdot 1Ag$, $1K \cdot 1Ag$) sind bei 25° nur die beiden letzten beständig. Für diese entsprechen die Konz.-Verhältnisse ganz der Theorie; die Zus. der gesättigten Lsg. oder aber des Bodenkörpers bleibt konstant. Das Salz $3K \cdot 1Ag$ zerfällt in Lsg. und auch schon an der Luft (namentlich bei höherer Temperatur) in das Salz $2K \cdot 1Ag$ und reines K-Salz. Die Differenz der Lösungswärmen des instabilen Doppelsalzes u. seiner Komponenten zeigt, daſs die Umwandlungtemperatur unter der Beobachtungstemperatur liegt; sie muſs unter —10° liegen, wenn das Salz überhaupt ein stabiles Temperaturgebiet hat. (Z. f. physik. Ch. **46**. 79—86. [Febr. 1903.] New-Haven. Conn. Sheffield. Chem. Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

William A. Bone und **Charles H. G. Sprankling**, *Dissociationskonstanten von Trimethylencarbonsäuren.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1378—80. 31/12. 1903. Manchester. OWENS College. — C. **1904**. I. 162.) HENLE.

Humphrey Owen Jones, *Ein Studium der Isomerie und optischen Aktivität fünfwertiger Stickstoffverbindungen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 88.) Die quaternären Ammoniumverbb. vom Typus $NR'R''R_2'''X$ wurden mit

einer Ausnahme nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt, u. in vielen Fällen wurde die Vereinigung des tertiären Amins mit dem Alkyljodid bei 0° bewirkt; indes erwiesen sich die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbb. stets als identisch und als inaktiv, und das Drehvermögen der Salze mit d-Kampfersulfosäure und d-Bromkampfersulfosäure war das, welches Salzen dieser SS. mit inaktiven Basen zukommt. — Die folgenden Verbb. wurden bereitet: *Phenyldimethylallylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(C_3H_5)J$, aus Dimethylanilin und Allyljodid und aus Methylallylanilin und Methyljodid, farblose, prismatische Kristalle aus abs. A. + Ä., F. 86—87°; das aus diesem Salz mit Hilfe von Ag-d-Kampfersulfonat zu gewinnende Phenyldimethylallylammonium-d-kampfersulfonat, $C_{21}H_{31}O_4NS$, kristallisiert in monoklinen, farblosen Platten vom F. 156°, ist ll. in Chlf., Essigester, swl. in Ä. u. hat $[\alpha]_D$ = 13° (0,779 g in 25 ccm W.). — *Phenyldimethylpropylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(C_3H_7)J$, aus Methylpropylanilin und Methyljodid und aus Dimethylanilin u. Propyljodid, farblose Prismen aus Essigester oder A. + Ä., F. 68,5°, l. in A., Essigester. — *Phenylmethyldipropylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_3H_7)_2J$, aus Dipropylanilin und Methyljodid und aus Methylpropylanilin u. Propyljodid, Kristalle aus A. + Ä., F. 156°, ll. in A., swl. in Ä. — *Phenyldimethylisobutylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(C_4H_9)J$, aus Dimethylanilin und Isobutyljodid und aus Methylisobutylanilin und Methyljodid, nadelförmige Kristalle aus verd. A., F. 155—156°; das entsprechende d-Kampfersulfonat, farblose Nadeln aus Essigester + Methylendiäthyläther vom F. 190—192°, ist wl. in Essigester, sll. in Methylendiäthyläther u. hat $[\alpha]_D$ = 11,86° (0,4325 g in 25 ccm W.). — *Phenylbenzyldimethylammoniumjodid*, $(C_6H_5)(C_7H_7)N(CH_3)_2J$, aus Dimethylanilin und Benzyljodid und aus Benzylmethylanilin und Methyljodid, Kristalle aus A., F. 165°; das entsprechende d-Kampfersulfonat, $C_{25}H_{33}O_4NS$, farblose Nadeln aus Chlf. + PAe., schm. bei 189°, ist zll. in Chlf., swl. in Essigester, PAe. und hat $[\alpha]_D$ = 11,65° (1,224 g in 35 ccm W.). — *Phenyldibenzylmethylammoniumjodid*, $(C_6H_5)(C_7H_7)_2N(CH_3)J$, aus Benzyljodid und Benzylmethylanilin, farblose Prismen aus h. abs. A., F. 134—135°, ll. in Chlf., swl. in W.; das entsprechende Chlorid, $C_{21}H_{22}NCl$, kristallisiert aus A. und Ä. in farblosen Nadeln vom F. 159—161°; das d-Kampfersulfonat, $C_{31}H_{37}O_4NS$, kristallisiert aus Bzl. + Methylendiäthyläther in wl. Kristallen vom F. 139—141°, $[\alpha]_D$ = 9,06° (0,7735 g in 50 ccm verd. A.), aus Bzl. + Chlf. dagegen in Nadeln, die 1 Mol. $CHCl_3$ enthalten u. unscharf bei 130—137° schm. — *Dibenzylmethylisobutylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_2N(CH_3)(C_4H_9)J$, aus Benzylmethylisobutylamin und Benzyljodid u. aus Dibenzylisobutylamin und Methyljodid, farblose Prismen aus A. + Essigester, F. 174—175°.

Methylisobutylanilin wurde durch Erhitzen von 2 Mol. Methylanilin mit 1 Mol. Isobutylbromid auf dem Wasserbade erhalten und sd. bei 227—228° — *Benzylmethylisobutylamin*, Kp_{30} .115—118°, entsteht beim Erhitzen von Benzylisobutylamin mit der äquimolekularen Menge CH_3J. — *Dibenzylisobutylamin*, Kp_{10}. 170—173°, wird gewonnen beim Erhitzen von Benzyljodid (1 Mol.) mit Isobutylamin (2 Mol.); daneben entsteht das Jodhydrat des *Benzylisobutylamins*, $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_4H_9 \cdot HJ$, farblose Platten aus h. Essigester, F. 165—166°, ll. in A., zl. in W. Beim Erhitzen von Dibenzylamin (2 Mol.) mit Isobutylbromid (1 Mol.) wurde Tribenzylamin erhalten; bei Einw. äquimolekularer Mengen Dibenzylamin und Isobutyljodid in der Kälte resultierte ein Öl, welches mit CH_3J lediglich *Dibenzyldimethylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_2N(CH_3)_2J$, lieferte: Kristalle aus A. + Essigester, F. 186—187,5°.

Die folgenden Pyridinium- und Tetrahydrochinoliniumsalze wurden dargestellt: *1-Methyl-α-pikolinium-d-kampfersulfonat*, $C_{17}H_{25}O_4NS$ (aus dem entsprechenden Jodid u. Ag-d-Kampfersulfonat), farblose Nadeln aus Aceton, F. 162—164°, wl. in Essigester, sll. in Methylendiäthyläther, $[\alpha]_D$ = 14,64° (0,585 g in 25 ccm). — 1-Methyl-αpikolinium-d-bromkampfersulfonat, $C_{17}H_{24}O_4NBrS$, farblose Nadeln aus Essigester

+ wenig Methylendiäthyläther, F. 186—187°, swl. in Essigester, leichter l. in Methylendiäthyläther, $[\alpha]_D$ = 64,52° (0,527 g in 25 ccm). — 1-Methyl-α-pikoliniumplatinchlorid, hellorangefarbige Platten, F. 225—226°, swl. in A., Essigester. — *Kairolinium-1-essigsäuremethylester-d-kampfersulfonat*, $C_{23}H_{33}O_6NS$ = C_9H_{10} : $N(CH_3)$·$(CH_2 \cdot CO_2CH_3)(C_{10}H_{15}O_4S)$ (aus dem entsprechenden Jodid u. Ag-d-Kampfersulfonat), Prismen aus Essigester + Aceton, F. 146,5—147°, zwl. in Essigester, etwas leichter l. in Aceton, $[\alpha]_D$ = 11,03° (0,884 g in 25 ccm W.). — Kairolinium-1-essigsäuremethylester-d-bromkampfersulfonat, $C_{23}H_{32}O_6NBrS$, Nadeln aus h. Aceton, F. 134 bis 136°, $[\alpha]_D$ = 49,6° (0,597 g in 25 ccm). — Kairolinium-1-essigsäuremethylesterplatinchlorid, dunkelgelbes, kristallinisches Pulver, F. 182—183° unter Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *1-Methyl-1-äthyltetrahydrochinolinium-d-bromkampfersulfonat*, $C_{22}H_{32}O_4NBrS$ (aus dem entsprechenden Jodid und Ag-d-Bromkampfersulfonat), Blättchen aus Aceton, F. 161—161,5°, $[\alpha]_D$ = 55,6° (0,3844 g in 25 ccm). — 1-Methyl-1-äthyltetrahydrochinoliniumplatinchlorid, hellgelbe Prismen, F. 192—193° unter Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *1-Benzyl-1-äthyltetrahydrochinoliniumjodid*, $C_{18}H_{22}NJ$, aus Äthyltetrahydrochinolin u. Benzyljodid, fast farblose Nadeln aus A. + Ä., F. 105—106°. — 1-Benzyl-1-äthyltetrahydrochinolinium-d-kampfersulfonat, $C_{28}H_{37}O_4NS$, farblose Prismen aus Aceton (10 Vol.) + Methylendiäthyläther (1 Vol.), F. 164—165°, swl. in Essigester, sll. in Methylendiäthyläther, $[\alpha]_D$ = 10,4° (1,047 g in 25 ccm).

Während isomere Verbb. vom Typus $NR'R''R_2'''X$ nicht zu existieren scheinen, u. Derivate des Pyridins u. Tetrahydrochinolins, welche offenbar ein asymmetrisches N-Atom enthalten, sich einer Spaltung in optisch aktive Formen gleichfalls als unfähig erwiesen, gelang es, Salze des Phenylbenzylmethyläthyl- und Phenylmethyläthylallylammoniumhydroxyds in optisch aktive Komponenten zu zerlegen. Behandelt man das aus Methyläthylanilin und Benzyljodid leicht zu gewinnende *Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodid*, $C_{16}H_{20}NJ$, farblose Nadeln aus w. A., F. 145—146°, mit Ag-d-Kampfersulfonat und unterwirft das so gebildete Phenylbenzylmethyläthylammonium-d-kampfersulfonat, $C_{26}H_{35}O_4NS$, der Kristallisation aus 1 Vol. Methylendiäthyläther + 4 Vol. Essigester, so zerfällt es allmählich in Fraktionen von verschiedenem Drehvermögen; das am wenigsten lösliche d-Salz hat F. 181°, $[\alpha]_D$ = 15,1° und liefert mit KJ ein aus A. in farblosen Prismen kristallisierendes d-Jodid vom F. 146—147° und $[\alpha]_D$ = 7,8° (0,562 g in 25 ccm A.). — *Phenylmethyläthylallylammonium-d-bromkampfersulfonat* (aus dem von WEDEKIND beschriebenen Jodid zu erhalten), farblose Prismen aus Essigester vom F. 134—135°, zerfällt bei der fraktionierten Kristallisation aus Essigester und Aceton; die wenigst l. Fraktion liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure ein dunkelgelbes, kristallinisches, in organischen Lösungsmitteln swl. Pt-Salz von der Zus. $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$, welches sich bei 159—160° zers. und durch H_2S in ein rechtsdrehendes Chlorhydrat verwandelt wird. (J. Chem. Soc. London **83**. 1400—21. 31/12. 1903. Cambridge. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Louis Meunier, *Einwirkung von Kohlensäure auf die wässerigen Lösungen von Anilin in Gegenwart von Nitriten*. Leitet man CO_2 in eine wss. Lsg. von Anilin ein, die auf 2 Mol. dieser Base 1 Mol. $NaNO_2$ enthält, so scheidet sich allmählich nahezu die gesamte Menge des Anilins als *Diazoamidobenzol* ab. Ersetzt man das $NaNO_2$ durch $AgNO_2$, so tritt die Rk. unter Abscheidung des unl. Ag-Salzes des Diazoamidobenzols sehr rasch ein. Da einerseits eine wss. Anilinlsg. CO_2 unter B. von Anilincarbonat absorbiert, andererseits CO_2 die HNO_2 aus dem $NaNO_2$ nicht verdrängen kann, so läfst sich die B. des Diazoamidobenzols nur dadurch erklären, dafs zwischen dem Anilincarbonat und $NaNO_2$ eine doppelte Umsetzung stattfindet, dafs das Anilinnitrit unter Abspaltung von W. in das Nitrosamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$, über-

geht, und dafs dieses in seiner tautomeren Isodiazoform $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$ mit dem nicht in Carbonat übergegangenen Anilin unter B. von Diazoamidobenzol reagiert. — Gegenüber der Ansicht von NIEMENTOWSKI u. ROSZKOWSKI (Z. f. physik. Ch. **22**. 45; C. **97**. I. 755), wonach durch einfache Einw. von $NaNO_2$ auf eine verd. wss. Anilinlsg. ein Gemisch von Diazoamidobenzol und dessen Na-Salz abgeschieden wird, stellte Vf. fest, dafs ein Nd. von Diazoamidobenzol bei völliger Abwesenheit von CO_2 nicht gebildet wird, dafs die B. eines solchen vielmehr auf die Ggw. von CO_2 zurückzuführen ist, und dafs Diazoamidobenzolnatrium unter den oben angegebenen Verhältnissen nicht entstehen kann, weil dieses Salz, welches durch Einw. von Na auf eine äth. Diazoamidobenzollsg. erhalten wird, sich in Ggw. einer Spur W. bereits wieder zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1264—66. [28/12.* 1903.])
DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Berichtigung zu Hrn. Eulers Abhandlungen über Diazokörper.* (Vgl. S. 21.) Gewöhnlicher und p-Bromdiazobenzolmethylester sollen nach BAMBERGER bei der Verseifung *n*-Diazotate liefern, bezw. es sollen sich nach EULER (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2503; C. **1903**. II. 489) die Verseifungsprodd. wie n. Diazolsgg. verhalten; nach HANTZSCHs Verss. verseifen sich die Diazoester dagegen zu Iso- oder Antidiazotaten, sie enthalten oder liefern aber (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3097; C. **1903**. II. 990) leicht Zersetzungsprodd., welche in die alkal. Lsg. übergehen u. dann wie n-Diazotate kuppeln. — Diesen Sachverhalt bestätigten BAMBERGER und RÜST durch die Beobachtung, dafs sie bei Verseifungsverss. mit p-Bromdiazobenzolester nach BAMBERGER 5 mal kuppelnde u. 2 mal nicht kuppelnde Fll. erhielten. Schon hieraus ergibt sich, dafs HANTZSCH, entgegen der Behauptung EULERS, keine Veranlassung hatte, seine früheren Angaben als irrtümlich zurückzunehmen. — Die wechselnden Resultate von BAMBERGER u. RÜST sind wie folgt zu deuten: Behandelt man Diazoester bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnten Alkalien, so spalten sie sich unter anderem langsam in Anilinbase und Alkylnitrit, und diese Spaltstücke kuppeln direkt mit alkal. β-Naphtollsg., weil sie sich allmählich zu n-Diazotaten vereinigen. — EULERS negative Ergebnisse erklären sich dadurch, dafs er 4 mal mit Ä. extrahierte, wodurch die n-Diazotate zerstört wurden. Denn nicht stark alkal., sehr verd. „n-Diazotatlsgg." enthalten nach DAVIDSON u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1621; C. **98**. II. 405) ein Gleichgewicht von Syndiazotat und viel (durch Hydrolyse und intramolekulare Umlagerung erzeugtem) Diazoniumhydrat, das von Ä. leicht zers. wird. — Dafs aus Anilin und Nitritestern tatsächlich primär *syn*- und dann die stabileren n-Diazotate entstehen, läfst sich zeigen, wenn man von vornherein β-Naphtol zufügt, worauf sofort der unl. Azofarbstoff ausfällt. — Will man Diazoester wirklich verseifen und nicht nur zers., so mufs man mit gesättigter KOH-Lsg. schütteln; andererseits bilden sich direkt kuppelnde Prodd. aus den Diazoestern auch bei Abwesenheit jeglichen Alkalis, und zwar weil die Ester schon durch die Kohlensäure der Luft partiell in ätherunl. *Diazoniumcarbonat* u. andere, in Ä. l. Zersetzungsprodd. (Antidiazohydrat, Nitrosamin?) umgewandelt werden. Je reiner die Diazoester sind, und je vorsichtiger sie verseift werden, um so mehr Isodiazotate liefern sie, welch letztere manchmal sogar ausschliefslich entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4361—66. 29/12. [7/12.] 1903. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

Gellert Alleman, *Weitere Untersuchung über p-Toluoldiazoniumsulfat und über die Einwirkung von Schwefelsäure auf den Methyläther des p-Kresols.* (Fortsetzung der Abhandlung von CHAMBERLAIN, Amer. Chem. J. **19**. 531; C. **97**. II. 413.) *p-Toluoldiazoniumsulfat.* B. 100 g p-Toluidin werden in 500 g wasserfreiem CH_3OH gel. und allmählich unter Kühlung 100 g konz. H_2SO_4 zugesetzt. In das mit Eisw. gut gekühlte Gemisch wird ein Strom von vorher gekühlten nitrosen Dämpfen so

lange eingeleitet, bis einige Tropfen des Gemisches bei der Behandlung mit verd. NaOH nicht mehr nach p-Toluidin riechen (ca. 30 Minuten lang). Die trocknen Kristalle (weiße Schuppen oder durchscheinende Prismen) sind verhältnismäßig beständig. — Durch direktes Erhitzen des das Diazoniumsulfat enthaltenden Reaktionsgemisches wird, neben etwas Toluol, *p-Kresolmethyläther* (Kp. 174—176°) gebildet, der durch Dest. mit Wasserdampf aus dem von CH_3OH möglichst befreiten Reaktionsgemisch isoliert werden kann. — Durch Erwärmen mit 3 Tln. konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird der p-Kresolmethyläther in *p-Methoxy-m-toluolsulfosäure* übergeführt. Diese wurde wiederholt über das Ba-Salz gereinigt. Das Ba-Salz bildet eine rein weiße, halbweiche M. (ll. in W., wl. in A.), die nicht in wohl definierten Kristallen erhalten werden konnte. — Na-Salz, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3Na + {}^1/_2H_2O$, farblose Prismen, unl. in sd. A. — K-Salz, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3K + 2H_2O$, farblose Nadeln oder dünne Schuppen (aus 50%igem A.). Ist in W. schwerer l. als die die anderen Salze u. unl. in starkem, sd. A. — Ca-Salz, $[C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3]_2Ca + 4{}^1/_2C_2H_5OH$, stark verzerrten Oktaedern ähnliche oder nadelförmige Kristalle (aus A.). Beim Umkristallisieren des bei 200° getrockneten Salzes aus W. wird ein in langen, durchscheinenden, monoklinen Prismen kristallisierendes Salz mit $12H_2O$ erhalten, das erst durch langes Erhitzen auf 230—240° vollkommen vom Kristallw. befreit werden kann. Bei wenig höherer Temperatur zers. es sich. — Mg-Salz, $[C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3]_2Mg + 8H_2O$, verliert an der Luft einen Teil des Kristallw., das wasserfreie Salz nimmt an der Luft wieder W. auf. — Cu-Salz, $[C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3]_2Cu + 6{}^1/_2H_2O$, hellblaue Nadeln. — Zn-Salz, $[C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3]_2Zn + 6{}^1/_2H_2O$, farblose, an der Luft verwitternde Prismen. — Pb-Salz, $[C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_3]_2Pb + 3H_2O$, farblose Nadeln.

Wird eine wss. Lsg. der p-Methoxy-m-toluolsulfosäure mit der dreifachen Menge KOH ½ Stde. lang auf 180—200° erhitzt, so wird nur die CH_3O-Gruppe durch die OH-Gruppe ersetzt, u. es entsteht das K-Salz der *p-Kresol-m-sulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3K + 2H_2O$. Farblose, orthorhombische Prismen (aus W.), F. 244°, zers. sich bei 247°. Die Sulfogruppe ist sehr fest gebunden u. wird erst bei ca. 2-stünd. Erhitzen der KOH-Schmelze auf hohe Temperaturen durch OH ersetzt. Aus der wss. Lsg. der Schmelze wurde nach dem Ansäuern mit HCl ein Öl isoliert, das die Rkk. des *Homobrenzkatechins*, $C_6H_3(CH_3)^1(OH)_2^{3,4}$, gab. Rein konnte diese Verb. nicht erhalten werden. — *p-Methoxy-m-toluolsulfochlorid*, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_2Cl$, wurde durch Einw. von PCl_5 auf das Na-Salz der Sulfosäure gewonnen. Farblose, durchscheinende Platten (aus Aceton), F. 83,5—84°. Beim Stehen mit NH_3 geht das Chlorid in *p-Methoxy-m-toluolsulfamid*, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)SO_2NH_2$, über. Weiße Nadeln (aus A.), F. 180—181°, unl. in k., wl. in h. W.; ll. in h. A. Das Sulfamid wurde mittels $KMnO_4$ bei 85° zu *p-Methoxy-m-sulfaminbenzoesäure*, $C_6H_3(OCH_3)(SO_2NH_2)COOH$, oxydiert. Nadeln oder Platten (aus A.), F. 276—277°, wl. in W. Na-Salz, $C_6H_3(OCH_3)(SO_2NH_2)CO_2Na + 3H_2O$, durchscheinende, schwach gelbliche Nadeln, unl. in h., starkem A. — K-Salz, $C_6H_3(OCH_3)(SO_2NH_2)CO_2K + 1{}^1/_2H_2O$, sehr feine, fast farblose Nadeln, sll. in W., unlöslich in kaltem A. — Ca-Salz, $[C_6H_3(OCH_3)(SO_2NH_2)CO_2]_2Ca + 5H_2O$, weiße, glitzernde, zu Krusten vereinigte Nadeln. Verliert an der Luft kein W., unl. in A. — Ba-Salz, $[C_6H_3(OCH_3)(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba + 4{}^1/_2H_2O$, farbl. Nadeln, fast unl. in A., ll. in k. W. Wird erst bei längerem Erhitzen auf 245° wasserfrei und zers. sich bei ca. 255°. — Mg-Salz, $[C_6H_3(OCH_3)(SO_2NH_2)CO_2]_2Mg + 10{}^1/_2H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln $+ 6H_2O$, dicke, trikline, stark irisierende Prismen. Beide Salze verlieren an der Luft kein Kristallwasser.

Wird p-Methoxy-m-sulfaminbenzoesäure mit KOH bei mäßiger Temperatur geschmolzen, so wird, wie bei der p-Methoxy-m-toluolsulfosäure, nur die CH_3O Gruppe durch OH ersetzt u. *p-Hydroxy-m-sulfaminbenzoesäure*, $C_6H_3(OH)(SO_2NH_2)$-

COOH, gebildet. Plumpe, prismenartige Kristalle (aus A.), F. 258°, zers. sich bei ca. 265°, ist in W. leichter l., als die Methoxysulfaminsäure. — Na-Salz, $C_6H_3(OH)(SO_2NH_2)\cdot CO_2Na + 4H_2O$, weifse Nadeln, sll. in W., unl. in starkem sd. A. — Ba-Salz, $[C_6H_3(OH)(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba + 6^1/_2H_2O$, weifse Büschel, ll. in W., unl. in sd. A. — Wird die Methoxysulfaminbenzoesäure mit KOH auf höhere Temperatur erhitzt, so wird auch die Sulfamingruppe durch OH ersetzt und *Protokatechusäure* gebildet.

Aus den Resultaten des Vfs. geht hervor, dafs bei der Einw. von H_2SO_4 auf p-Methoxytoluol die SO_3H-Gruppe in die m-Stellung tritt. Dies wird noch dadurch bestätigt, dafs das vom Vf. erhaltene p-Methoxy-m-toluolsulfochlorid, p-Methoxy-m-toluolsulfoamid und die p-Methoxy-m-sulfaminbenzoesäure identisch sind mit entsprechenden Verbb., die schon früher von METCALF (Amer. Chem. J. **15**. 320; C. **93**. II. 203), von der p-Toluidin-m-sulfosäure ausgehend, dargestellt worden sind. (Amer. Chem. J. **31**. 24—45. Jan.) ALEXANDER.

R. Behrend, *Über die Monobenzoylderivate der beiden Dibenzylhydrazine.* Nach Verss. von **G. Eberhardt**. Die unter den Zersetzungsprodd. des Bisnitrosylbenzyls durch HCl aufgefundene Verb. $C_{21}H_{20}N_2O$, F. 168—169° (LIEBIGS Ann. **323**. 275; C. **1902**. II. 1102), ist tatsächlich ein Monobenzoyldibenzylhydrazin, und zwar, wie ein Vergleich mit den Benzoylderivaten der beiden Dibenzylhydrazine ergeben hat, *α,α-Dibenzyl-β-benzoylhydrazin*. Da unter den Zersetzungsprodd. des Bisnitrosylbenzyls Benzoylhydrazin und reichliche Mengen von Benzylchlorid nachgewiesen worden sind, so ist wohl anzunehmen, dafs der Körper durch Benzylierung des Benzoylhydrazins entstanden ist.

Benzoylderivat des symmetrischen Dibenzylhydrazins, $C_7H_7\cdot(C_6H_5\cdot CO)N\cdot NH\cdot C_7H_7$. Durch teilweise Verseifung des Dibenzoylderivats des symm. Dibenzylhydrazins nicht darstellbar; B. aus Dibenzylhydrazin und Benzoylchlorid (1 Mol. auf 2 Mol. Base) in Ä. oder Bzl. beim Kochen. Tafelförmige bis prismatische Kristalle (aus A.), F. 85—87°. — *Benzoylderivat des asymmetrischen Dibenzylhydrazins*, $(C_7H_7)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Man nimmt das aus dem Dichlorhydrat durch KOH freigemachte as-Dibenzylhydrazin in Ä. auf und versetzt die getrocknete Lsg. mit Benzoylchlorid (2 Mol. auf 3 Mol. Base); die vom salzsauren Dibenzylhydrazin abfiltrierte Lsg. wird verdunstet und der Rückstand mehrmals aus A. umkristallisiert. Die reine Verb. schm. bei 166—168° und erweist sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem Zersetzungsprod. des Bisnitrosylbenzyls. Beide Körper kristallisieren aus A. in zwei verschiedenen Formen, wahrscheinlich monoklin und rhombisch, von denen bald die eine, bald die andere vorherrscht. (LIEBIGS Ann. **329**. 363—66. 21/12. [8/10.] 1903. Hannover. Organ.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) HELLE.

Eug. Bamberger u. **M. Czerkis**, *Über das Verhalten der drei Aminophenole gegen das Carosche Reagens.* I. Oxydation des o-Aminophenols. Das Aminophenol wurde in äther. Lsg. 3 Min. lang bei 14—18° mit neutraler Sulfomonopersäurelsg. durchschüttelt. Die von der äther. Schicht (α) getrennte Lsg. blieb einige Zeit sich selbst überlassen, um alsdann von den inzwischen abgesetzten Kristallen (K) filtriert und nochmals erschöpfend ausgeäthert zu werden (Extrakt β). — α, unter Anwendung einer BREDTschen Kolonne vom Ä. befreit, hinterliefs einen Rückstand, dessen stechend riechende Anteile sich mit PAe. extrahieren liefsen. Die grasgrün gefärbte petroläther. Lsg. lieferte rote Kriställchen R u. ein braunes, stechend riechendes Öl, welches wahrscheinlich einen *C-Nitrosokörper* enthält. Der in PAe. unl. Rückstand bestand neben unverändertem o-Aminophenol aus einem in verd. HCl unl., mit dem oben erwähnten R identischen Stoff, dessen Natur noch unaufgeklärt ist; rubinrote, diamantglänzende, stark lichtbrechende Nadeln, F. 156,5°

(aus Lg.); l. in h. Lg. mit gelber, in A. mit roter Farbe, swl. in kochendem W.; ist äufserst wenig mit Dampf flüchtig, wird in Ätzlaugen mit gelber Farbe aufgenommen und liefert, mit Zn, HCl und A. reduziert, eine die Rkk. des o-Aminophenols zeigende Lsg. — *K* bildet eine schwarzbraune, mit gelben Nadeln durchsetzte M., aus der durch Dampfdest. *o-Nitrophenol* (F. 44—45°) entzogen werden konnte. Das mit Dampf nicht flüchtige enthält eine in engl. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe l., vielleicht mit SEIDELS Triphendioxazin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 182; C. **90**. I. 478) identische Substanz. — Extrakt β bestand zum Teil aus o-Nitrophenol.

II. Oxydation des m-Aminophenols. Eine wss. Lsg. desselben bei Zimmertemperatur mit Sulfomonopersäurelsg. versetzt, gibt unter Gasentw. eine braune, bald getrübte Lsg., die nach dem Abfiltrieren des dunklen Nd. *X* durch zweimaliges Ausäthern die Extrakte α u. β lieferte. Zurück blieb unangegriffenes m-Aminophenol. — *X* gab in wss. Lsg. an Ä. eine ölig-kristallinische M. ab, die, der Dampfdest. unterworfen, im Destillat auf Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin das *p-Nitrophenylhydrazon* des *Acetaldehyds* (orangegelbe, feine Nadeln, F. 128,5°) liefert. Aus der bei der Dampfdest. zurückbleibenden Lsg. resultierte das von NOELTING und FEDERMANN (vgl. Chem.-Ztg. **26**. 52) beschriebene *m,m-Dioxyazoxybenzol*, $OH \cdot C_6H_4 — N_2O — C_6H_4 \cdot OH$, F. 182°. — Der kristall. Rückstand vom Extrakt α ergab bei fraktionierter Dampfdest. neben Acetaldehyd eine Substanz, die sich mit dem von BENEDIKT und WESELSKY (Monatshefte f. Chemie **3**. 386; C. **82**. 663) entdeckten *3-Nitro-1,2-brenzkatechin*, $C_6H_3(NO_2)^3 \cdot (OH)_2^{1,2}$, identisch erwies (citronengelbe Nadeln, F. 85,5°). Aus dem Rückstand der Dampfdest. liefsen sich durch Lg. aufser *m-Nitrophenol* (blafsgelbe Nadeln, F. 96,5—97°) das dem obigen Brenzkatechin isomere *4-Nitro-1,2-brenzkatechin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (OH)_2^{1,2}$, isolieren. — Der Rückstand des Extraktes β, gleichfalls der Dampfdest. unterworfen, gab auf Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin das bereits erwähnte Hydrazon des Acetaldehyds. Das Ergebnis der Oxydation des m-Aminophenols besteht also im Nachweis von m,m-Dioxyazoxybenzol, m-Nitrophenol u. der zwei stellungsisomeren Nitrobrenzkatechine. Die Entstehungsart des Acetaldehyds ist noch nicht aufgeklärt.

III. Die Oxydation des p-Aminophenols wurde (in äther. Lsg.) in analoger Weise wie bei der o-Verb. ausgeführt, nach 4 Min. die äther. Schicht abgehoben (α) u. die wss. Lsg. erschöpfend ausgeäthert (β). — Extrakt α lieferte aufser unverändertem Ausgangsmaterial etwas *p-Nitrosophenol*, Extrakt β *p-Nitrophenol*.

Behandelt man wss. p-Aminophenollsg. mit Sulfomonopersäure, so entsteht Chinon und Hydrochinon. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, dafs bei Oxydation der drei Aminophenole mit CAROschem Reagens auch andere, bisher nicht aufgefundene Stoffe entstehen. (J. pr. Chem. [2] **68**. 473—80. 21/12. 1903. Zürich. Polytechnikum.) VOLLAND.

Eug. Bamberger und **M. Czerkis**, *Oxydation von m- und p-Nitrophenol mit Sulfomonopersäure.* Die Auffindung nitrierter Brenzkatechine unter den Oxydationsprodd. des m-Aminophenols (vgl. vorst. Ref.) war die Veranlassung, die Einw. des CAROschen Reagens auf Nitrophenole zu studieren. Die Vermutung, dafs der Übergang des m-Aminophenols auf die zwei isomeren Nitrobrenzkatechine unter Vermittlung intermediär erzeugten m-Nitrophenols stattfindet, ist durch nachfolgende Verss. bestätigt worden.

I. Oxydation des m-Nitrophenols. Erwärmt man eine wss. Lsg. des m-Nitrophenols mit schwefelsäurehaltiger Sulfomonopersäurelsg. (direkt nach dem Absaugen des Kaliumsulfats erhalten) 1 Stde. lang auf 80—85°, so entweicht lebhaft Kohlensäure. Durch zweimaliges Ausäthern der Fl. wurden Extrakte α u. β erhalten. — Der ölig-krist. Rückstand von α, der Dampfdest. unterworfen, liefert

im Destillat das durch sein Ba-Salz zu reinigende *3-Nitro-1,2-brenzkatechin*. Die zurückbleibende Lsg. enthielt ein durch Bariumhydroxyd in *4-Nitro-1,2-brenzkatechin* und *m-Nitrophenol* zerlegbares Kristallgemisch. Ersteres ist mit dem von BENEDIKT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 362; C. **78**. 263) beschriebenen 4-Nitro-1,2-brenzkatechin völlig identisch; F. 175,5—176,5° (nach BENEDIKT fälschlicherweise 168°). — Extrakt β hinterliefs aus äth. Lsg. ein gelbliches, sehr stechend riechendes und die Nasenschleimhäute angreifendes Öl, welches, auf die Haut gebracht, korrodierende Eigenschaften besitzt. Eisenchlorid ruft unter Umständen in explosionsartiges Aufschäumen ausartende Gasentw. hervor; für sich erhitzt, zers. sich das Öl unter Abgabe von O bisweilen unter sehr starker Detonation. Mit konz. H_2SO_4 bläut es Jodkaliumstärkepapier; schüttelt man es mit Bichromat, H_2SO_4 u. Ä., so färbt sich letzterer blau. Verss. zur Reinigung dieses interessanten Oxydationsprod., in dem ohne Zweifel ein Abkömmling der Bernsteinsäure vorliegt (*Bernsteinsäuresuperoxyd?*), waren erfolglos. Bei Dest. des Öles im Vakuum entstand unter Zers. u. Gasentw. *Bernsteinsäure*. Hieraus ergibt sich, dafs Sulfomonopersäure teilweise direkt hydrolysierend auf m-Nitrophenol einwirkt, teilweise aber den Benzolkern zerstört unter B. von CO_2 und eines Bernsteinsäure liefernden, superoxydartigen Öles.

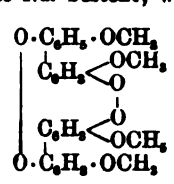
II. Ganz analog verläuft eine Oxydation des p-Nitrophenols; auch in diesem Falle CO_2-Entw. Der Rückstand des Ätherextraktes α (durch dreimaliges Ausschütteln erhalten) lieferte *4-Nitro-1,2-brenzkatechin*, Extrakt β (durch nachfolgendes zehnmaliges Ausschütteln mit Ä. erhalten) ergab ein sich allmählich freiwillig unter Abscheidung von Bernsteinsäure zers., die Haut korrodierendes Öl. Bei länger andauernder Oxydation wird das Nitrobrenzkatechin unter B. von CO_2 und anderer Stoffe zerstört.

o-Nitrophenol wird viel schwerer vom CAROschen Reagens angegriffen wie seine Isomeren; die Oxydationsprodd., unter denen sich das dampfunflüchtige 3-Nitro-1,2-brenzkatechin zu befinden scheint, bedürfen näherer Unters. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 480—85. 21/12. 1903. Zürich. Polytechn.) VOLLAND.

Eug. Bamberger u. **M. Czerkis**, *Oxydation des Phenols mit Sulfomonopersäure*. Bei Oxydation des Phenols, sowohl mit neutraler, als auch mit schwefelsäurehaltiger (vgl. vorst. Ref.) Sulfomonopersäurelsg. entsteht *Brenzkatechin* u. *Chinhydron*. Ein Teil des ersteren fand sich bei der Dampfdest. des ausgeätherten Reaktionsprod. im Destillat, die Hauptmenge aber im Rückstand neben Chinhydron, das durch Reduktion mit schwefliger S. *Hydrochinon* liefert. Aufser diesen beiden konnten in sehr minimaler Ausbeute noch andere Oxydationsprodd. isoliert werden. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 486. 21/12. 1903. Zürich. Polytechn.) VOLLAND.

Otto N. Witt und **Siegfried Tosche-Mittler**, *Über ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von Chloranil*. Das *Tetrachlorbenzochinon* (*Chloranil*) ist, wie bekannt, für viele Zwecke als Oxydationsmittel sehr gut brauchbar; die Präparate aus Phenol zeigen jedoch wechselnden Gehalt an Trichlorchinon, so dafs ihr Titer vor der Verwendung jedesmal analytisch festgestellt werden mufs. — GRAEBE, vom p-Phenylendiamin ausgehendes Verf. ist weit bequemer und zuverlässiger als das ersterwähnte, wird aber an Billigkeit von dem folgenden übertroffen: Zu einer 50° w. Auflösung von 28 g *p-Nitranilin* in 250 ccm konz. HCl fügt man allmählich 16,4 g K-Chlorat; auf Zusatz von W. scheiden sich dann 36 g *2,6-Dichlor-1,4-nitranilin*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)(NO_2)$, aus. Reduziert man 12 g des letzteren in 300 ccm konz. HCl mit 13 g Zinn und trägt in die h. Fl. 10 g $KClO_3$ ein, so erhält man 11 g Chloranil, dessen F. 268—270° sich durch einmaliges Umkristallisieren auf 285 bis 286° erhöhen läfst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4390—92. 29/12. [14/12.*] 1903. Berlin. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

Gabriel Bertrand, *Über die Oxydation des Guajakols durch die Lakkase.* Läfst man auf eine wss. Guajakollsg. den Saft verschiedener Pilze einwirken, so färbt sich die Fl. nach BOURQUELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 315; C. **96**. II. 798) rot und scheidet später einen roten Nd. ab. Da indessen die Pilzsäfte, wie Vf. gezeigt hat, mehrere Diastasen und unter ihnen die beiden Oxydasen, Lakkase und Tyrosinase, enthalten, so war zu entscheiden, welcher Oxydase die erwähnte Wirkung zugeschrieben werden mufs. Die vom Vf. mit dem Milchsaft des Lackbaumes angestellten Verss. entschieden diese Frage zu Gunsten der Lakkase. Der erwähnte rote Nd. besteht, wie die nähere Unters. ergab, aus *Tetraguajakchinon* (s. nebenstehende Formel), dunkelpurpurrote, feine Kristalle mit schwach grünem Metallglanz, unl. in W., wl. in Ä., etwas mehr in A., w. Bzl., am leichtesten in Chlf. u. Eg. mit mahagoniroter Farbe; W. fällt die konz. Eg.-Lsg. unter Abscheidung purpurvioletter, bei 135—140° schm. Flocken. Die Verb. ist in verd. Kali- u. Natronlauge mit rotbrauner, bald in Grün und dann langsam in ein schmutziges Gelb übergehender Farbe l.; in NH_3 löst sie sich weniger leicht mit beständig rotbrauner Farbe. Durch Zinkstaub und Eg. wird dieses Chinon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zum entsprechenden *Tetraguajakhydrochinon* reduziert, welches beim Verdünnen der Lösung mit W. in weifsen Flocken vom F. 115—120° ausfällt, an der Luft, vor allem in alkal. Lsg. das Chinon regeneriert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ ein *Diacetylderivat* vom F. 155—160° bildet und bei der Einw. von CH_3J und Na-Alkoholat zwei CH_3-Gruppen fixiert. — Die Lakkase ist also einmal zu einer ausschliefslichen Oxydation, ein anderes Mal zu einer gleichzeitigen Oxydation und Kondensation befähigt. Der letztere Fall liegt hier bei einem Körper mit nur einer Phenolgruppe vor und führt wie beim Hydrochinon zur B. eines Chinons. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1269—72. [28/12.* 1903.].)

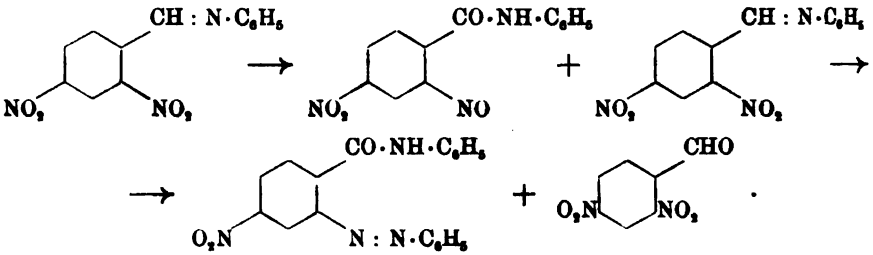


DÜSTERBEHN.

Tiffeneau, *Über die Umwandlung der primären α-Glykole in die korrespondierenden Aldehyde.* Bei dem Übergang der primären α-Glykole in die entsprechenden Aldehyde unter dem Einfluss von verd. H_2SO_4: $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OH = H_2O + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (ZINCKE, LIEBIGS Ann. **216**. 301), findet, wie die nähere Unters. der B. der Homologen des Phenylacetaldehyds ergeben hat, keine molekulare Umlagerung, sondern lediglich eine Wanderung eines H-Atoms statt, indem sich die unbeständige Vinylalkohol- in die beständige Aldehydgruppe verwandelt. Die zur Unters. verwendeten Phenylglykole wurden durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf die Benzoylcarbinole oder deren Acetate und Zers. des Reaktionsprod. mit W. dargestellt. *a. Methylphenylglykol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2OH$, F. 38°. *a. Methyl-p-toluylglykol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2OH$, aus p-Toluylcarbinolacetat oder p-Toluylcarbinol, F. 36° Diese beiden Glykole liefern bei der Einw. von 25%ig. H_2SO_4 *Hydratropaaldehyd*, Kp. 204°, bezw. *p-Methylhydratropaaldehyd*, Kp. 219—221° (Semicarbazon, F. 152°). — Der Übergang der primären α-Glykole in Aldehyde unterscheidet sich also scharf von denjenigen Rkk., bei welchen als Zwischenstufe die B. eines Äthylenoxyds anzunehmen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1260—62. [28/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

Franz Sachs und **Emil Sichel**, *Die Wirkung des Lichts auf Dinitrobenzylidenanilin.* SACHS und KEMPF hatten vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2704; C. **1902**. II. 636) angegeben, dafs bei der Belichtung des *2,4-Dinitrobenzylidenanilins* im wesentlichen zwei Prodd. entstehen, in sehr geringer Menge eine bei 289° schm. u. in erheblicherer Menge eine orangerote Verb. vom F. 180,5°. Die Vff. haben diese Verss. wieder aufgenommen; sie lösten das Dinitrobenzylidenanilin (8 g) in Bzl.

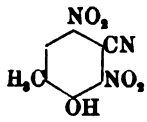
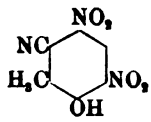
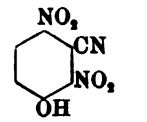
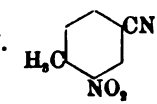
u. liefsen die Lsg. zwischen den Wandungen eines doppelwandigen, zugeschm. Glascylinders 4 Wochen im Lichte stehen. Die Farbe der anfangs rein gelben Lsg. schlug bald in Rot um, dabei schied sich ein braungelber, in den meisten Lösungsmitteln unl. Körper (0,3 g) ab, der aus Nitrobzl. in hellgelben Nadeln kristallisiert und sich mit der oben erwähnten Verb. vom F. 289° identisch erwies. Die Aufklärung der Konstitution dieser Verb. war wegen der geringen vorhandenen Menge nicht möglich. Dagegen konnte die Natur des orangeroten Körpers aufgeklärt werden. Auf Grund der neuen Analysenergebnisse legten die Vff. für die *Verb.* die Formel $C_{19}H_{14}O_5N_4$ fest. Der Vergleich dieser Formel mit der des Anils ($C_{12}H_9O_4N_3$) lehrt, dafs sie ein Atom O weniger, dafür die Gruppe C_6H_5N mehr enthält. Unter Berücksichtigung der bei der Unters. des o-Nitrobenzylidenanilins gemachten Erfahrungen glauben die Vff., den Vorgang, welcher zur B. der Verb. $C_{19}H_{14}O_5N_4$ führt, folgendermafsen formulieren zu dürfen:



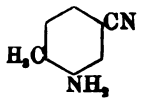
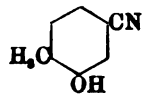
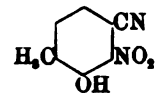
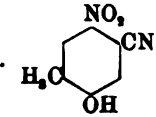
Die entstandene Verb. wäre danach ein Azokörper u. als *o-Benzolazo-p-nitrobenzanilid* zu bezeichnen. Die Eigenschaften der Verb. stehen mit dieser Annahme im Einklang. Zum Beweise ihrer Konstitution wurde die Verb. einerseits mit alkoh. Kali mehrere Stunden gekocht, wobei Anilin als Verseifungsprod. nachgewiesen wurde, andererseits nach der Methode von KNECHT zur Best. von Azokörpern mit Titantrichlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1549; C. **1903**. II. 145) titriert. Der Verbrauch an Titantrichlorid stand in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Die Berechtigung der Annahme des oben geschilderten Reaktionsverlaufs wird dadurch noch wesentlich gestützt, dafs freier Dinitrobenzaldehyd unter den Reaktionsprodd. aufgefunden und ferner beobachtet wurde, dafs die Rk. rascher u. quantitativer verläuft, wenn man der Benzollsg. Anilin (1 Mol.) zusetzt. Eine ähnliche Verb., *o-Benzolazobenzanilid*, $C_{19}H_{15}ON_3$, konnte aus o-Nitrobenzylidenanilin erhalten werden, wenn man Anilin zu der zu belichtenden Benzollsg. hinzugibt; ziegelrote Kristalle aus Lg., F. 113°; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4373 bis 4377. 29/12. [14/12.] 1903. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

W. Borsche und **E. Böcker**, *Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren. IV. Mitteilung: Synthese des 3,5-Dinitro-2-oxytolunitrils-4.* Mehrfach nitrierte Phenole gehen, wie bekannt, bei der Einw. von KCN in die intensiv gefärbten, leicht zers. K-Salze der *Purpursäuren* über. Hierbei wird (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2718. 2995; **35**. 509; C. **1900**. II. 974. 1204; **1902**. I. 582) eine der NO_2-Gruppen zu NO oder NH·OH reduziert und gleichzeitig ein H-Atom des Benzolkerns durch CN ersetzt. — Durch geeignete Mittel lassen sich die Purpurate ziemlich glatt zu Dinitrocyanphenolen oxydieren. — Für die so aus dem o-Kresolpurpurat gewonnene Nitroverb. kamen bisher die Formeln I. u. II. in Betracht, von welchen durch die folgenden Verss. die erstere nunmehr als richtig erwiesen ist. Man wird deshalb schliefsen dürfen, dafs das *Dinitrooxybenzonitril* aus K-Metapurpurat die analoge Formel III. besitzt. — Das *2-Nitrotolunitril-4* (IV.) ist durch Einw. höchstkonz. HNO_3 auf p-Tolunitril leicht erhältlich; bei der Reduktion mit Sn + HCl

liefert es 50% der Theorie an *2-Aminotolunitril-4* (V.). Prismen aus A.; F. 81°. — Werden 10 g dieser Base in 200 ccm 15%ig. H_2SO_4 gel., mit einer Lsg. von 7,5 g

I.  II.  III.  IV. 

$NaNO_2$ diazotiert und dann verkocht, so erhält man 6 g *2-Oxytolunitril-4* (VI.); Nadeln aus verd. A.; F. 99,5°. — Bei nur wenige Min. dauernder Einw. von 16 ccm gekühlter HNO_3 der D. 1,49 auf 4 g dieses Nitrils, bildet sich ein durch A. trennbares Gemisch der beiden *Nitrooxytolunitrile* VII. u. VIII.; haarfeine, gelbe Nadeln

V.  VI.  VII.  VIII. 

vom F. 141—142°, bezw. heller gelbe, kürzere Nädelchen vom F. 191—193°. — Durch längere Einw. von HNO_3 gehen diese Mononitroverbb., von welchen die niedriger schmelzende wahrscheinlich Formel VII. besitzt, in das bei 148° schm. *3,5-Dinitro-2-oxytolunitril-4* (I.) über, welches sich als identisch mit dem von Borsche u. Locatelli aus o-Kresolpurpurat gewonnenen Derivat erwiesen hat. — Das Nitril I. ist nicht direkt zur *3,5-Dinitro-2-oxytoluylsäure-4*, $(NO_2)_2(OH)(CH_3)C_6H \cdot COOH$, verseifbar; zur Gewinnung der letzteren wurde daher 4-Cyankresol-2 mit konz. H_2SO_4 in 2-Oxytoluylsäure-4 umgewandelt und diese dann mit eisgekühlter HNO_3 der D. 1,52 nitriert. Hellgelbe Blättchen aus A.; F. 200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** 4357—61. 29/12. [9/12.] 1903. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

Th. Paradies, *Über Derivate des Phenylaminoacetonitrils.* Das aus Anilin, Formaldehyd und Blausäure leicht erhältliche Phenylaminoacetonitril, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$, liefert bekanntlich bei der Verseifung Phenylglycin, das durch Verschmelzen mit Na-Amid glatt in Indigo übergeht. — Der Vf. hat an das gleiche Nitril H_2S, A. und Hydroxylamin angelagert, sah sich aber in seiner Erwartung, daß die so gewonnenen Prodd. in Indoxylabkömmlinge überführbar sein würden, getäuscht. — *Phenylaminothioacetamid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot SH$, wurde durch 24-stdg. Einw. von alkoh. $NH_4 \cdot SH$ auf das Nitril gewonnen; derbe Kristalle aus A.; F. 165°; spaltet beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4, wie erwartet, H_2S ab, ohne hierbei jedoch Indoxyl oder Isatin-α-anilid zu liefern. — Den *Phenylaminoacetiminoäthyläther*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$, kann man durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. des Nitrils darstellen; besser ist es jedoch, eine alkoh.-wss. Lsg. von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat, 13 g Nitril u. 6 g Soda 2 Stdn. auf dem Wasserbade zu erhitzen; dickfl. Öl; Kp_{60}. 115—117°; Kp_{120}. 134°; mit konz. HCl bildet sich das gut kristallisierende, bei 195° schm. Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$; mit KNO_2 entsteht eine aus A. kristallisierbare *Nitrosoverbindung* vom F. 98°; konz. H_2SO_4 liefert ein wl. Sulfat, $ZnCl_2$ ein Doppelsalz; Na-Amid ist ohne Einw. — *Phenylaminoäthenylamidoxim*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, wurde durch mehrtägiges Schütteln einer wss., mit 3 g Soda versetzten Lsg. von 3,5 g Hydroxylaminchlorhydrat mit der äth. Lsg. von 6,5 g Phenylaminoacetonitril bereitet. Rhomben aus A.; F. 147—148°; liefert beim Eindunsten mit Salzsäure ein gut kristallisiertes, bei 174—175° schm. Chlorhydrat, aus welchem NH_3 das Amidoxim regeneriert; auch das mit verd. NaOH erhältliche Na-Salz kristallisiert beim Einengen der Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4302—5. 29/12. [25/11.] 1903. Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins.) Stelzner.

Theodor Posner, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. I. Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren.* In den ungesättigten Ketonen verliert die CO-Gruppe unter dem Einfluſs benachbarter Doppelbindungen ihre Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin (HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 230. 2726; **31**. 1371; **32**. 1315; C. **97**. I. 460; **98**. I. 33; II. 179; **99**. I. 1278) und Merkaptane (POSNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1395; **35**. 799; C. **1901**. II. 214; **1902**. I. 754); dagegen lagern sich $NH_2 \cdot OH$ und $R \cdot SH$ stets leicht an die der CO-Gruppe benachbarte Doppelbindung an. — Es fragte sich nun, ob diese Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindungen, umgekehrt, durch die Nachbarschaft der CO-Gruppe bedingt sei? Dies dürfte nicht der Fall sein, da, wie Vf. demnächst mitteilen wird, auch einfache Olefine mit Hydroxylamin und Merkaptanen reagieren. — Ungesättigte SS. setzen sich ebenfalls mit diesen Agenzien um, doch bedeutet hier die Nachbarschaft der Carboxylgruppe eine Schwächung des Additionsvermögens der Doppelbindung. Denn einerseits liefern SS. vom Typus der Fumar- und Maleïnsäure mit $NH_2 \cdot OH$ keine Additionsprodd., sondern lediglich Salze, und andererseits lagert die Isophenylcrotonsäure, in welcher Doppelbindung und Carboxyl nicht benachbart stehen, besonders leicht $NH_2 \cdot OH$ an. — Irgend welcher Einfluſs substituierender Alkylgruppen war nicht festzustellen. — α,β-Ungesättigte Monocarbonsäuren geben mit $NH_2 \cdot OH$ α-Oxaminosäuren, während aus α,β-ungesättigten Ketonen β-Hydroxylaminoderivate gewonnen werden. — Aus α,β-ungesättigten Säureestern bildeten sich gut charakterisierte, jedoch bezüglich ihrer Konstitution noch unaufgeklärte Prodd. — Die nach dem Verf. von W. TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2297; C. **95**. II. 720) nur schwer erhältlichen, auf dem neuen Wege dagegen zum Teil sehr leicht zugänglichen α-Oxaminosäuren sind nur wenig beständig; von Oxydationsmitteln werden sie leicht verändert, doch ist die Konstitution der Prodd. noch zweifelhaft.

Zur Darst. der Oxaminoderivate wurden die SS. mit alkoh. Lgg. von freiem Hydroxylamin behandelt, das durch Dest. seines Phosphats im Vakuum nach UHLENHUTH (LIEBIGs Ann. **311**. 117; C. **1900**. II. 12) gewonnen war. Ausbeute: 4—5 g Base aus 20 g Salz; die alkoh. Hydroxylaminlsgg. sind nur kurze Zeit haltbar. — Übergieſst man *Zimtsäure* mit einer solchen (3,3%ig.) Lsg. und kocht 1 Stde., so fällt beim Abkühlen die *α-Oxamino-β-phenylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot COOH$, als in A., Ä., W., Chlf. wl., in NH_3 und Soda ll. Kristallpulver aus, das sich bei 165° unter Aufschäumen zers. — Die Mutterlaugen enthalten *α-Amino-β-phenylpropionsäure* (*Phenylalanin*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, das sich unter dem reduzierenden Einfluſs von überschüssigem Hydroxylamin auf die Oxaminoverb. leicht bildet. Beim Erhitzen mit A. auf 120°, sowie beim Kochen mit verd. SS. u. Alkalien spaltet sich letztere in $NH_2 \cdot OH$ und $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$; FEHLINGsche Fl. und ammoniakal. Ag-Lsg. oxydieren schon in der Kälte zu einer *Verbindung* $C_9H_7O_2N$, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Nädelchen aus Bzl.; F. 148—150°; zwl. in k. W., Bzl., Methylalkohol; ll. in NH_3. — Zimtsäuremethyl- und -äthylester liefern mit alkoh. Hydroxylamin bei mehrstündigem Kochen Phenylalanin, bei 3-tägigem Stehen in der Kälte jedoch eine *Verbindung* $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (?). Kristalle aus sehr viel A.; F. 114—115°; wl.; rötet sich beim Aufbewahren und erhöht gleichzeitig den F.; zers. sich beim Kochen mit A.; wird von FEHLINGscher Fl. und ammoniakal. Ag-Lsg. unter CO_2- und N-Entw. zu Phenylalanin oxydiert, das man auf diesem Wege bequem darstellen kann. — Das so gewonnene Präparat schm. bei 231°, während von ERLENMEYER u. LIPP der F. 261° angegeben wird, lieferte aber das bekannte Cu-Salz, $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. — Beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN entstand das ebenfalls schon beschriebene *Benzoylphenylalanin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot COOH$, vom F. 185°, neben einem N-haltigen, bei 91 bis 95° schm., nicht unzers. umkristallisierbaren Prod., das in A., Chlf., W., Lg.

fast unl., in Bzl., Toluol, Essigester etwas leichter l. ist. — Von salpetriger S. wird das Phenylalanin in *β-Phenyl-α-milchsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, umgewandelt; Kristalle aus wenig Chlf.; F. 96°; ll. in AA., Aceton; swl. in Bzl. — Die *α-Methylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, konnte Vf. nach den Angaben von ERDMANN (LIEBIGs Ann. **227**. 248) gar nicht, nach den Methoden von PERKIN (J. Chem. Soc. London **1877**. I. 391), sowie CONRAD u. BISCHOFF (LIEBIGs Ann. **204**. 188) dagegen leicht erhalten; mit alkoh. $NH_2 \cdot OH$ lieferte diese S. *α-Oxamino-β-phenylisobuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot OH) \cdot COOH$. Kristallisiert aus A. oder Bzl. unter partieller Zers. in Blättchen; ll. in Alkalien, zwl. in W. u. den meisten organischen Solvenzien; spaltet sich leicht in die Komponenten. — Der α-Methylzimtsäuremethylester gab mit $NH_2 \cdot OH$ ein der Verb. $C_7H_{12}O_3N_2$ (?) analoges Prod., das, einmal aus verd. A. umgel., bei 119°, nach wiederholtem Umkristallisieren jedoch bei 111° schm. u. in Chlf., Bzl., Lg. unl. war. — Die aus *Atropasäure* und $NH_2 \cdot OH$ gewonnene *α-Oxamino-α-phenylpropionsäure*, $CH_3 \cdot C(C_6H_5)(NH \cdot OH) \cdot COOH$, blieb sirupös. — Bei 1-stdg. Kochen von 3 g Atropasäure mit 2 g $NH_2 \cdot OH$ in 40 ccm A. entstand dagegen *α-Amino-α-phenylpropionsäure*, $CH_3 \cdot C(C_6H_5)(NH_2) \cdot COOH$; wl. Kristalle aus W.; F. 233°; die Salze sind ll. — Wird von N_2O_3 in *Atrolaktinsäure* (*α-Oxy-α-phenylpropionsäure*), $CH_3 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot COOH$, übergeführt; ll. Kristalle aus W.; F. 89—90°. — Aus *Isophenylcrotonsäure* wurde durch 5 Min. langes Kochen mit alkoh. $NH_2 \cdot OH$ eine wenig beständige *γ-Phenyloxaminobuttersäure*, $C_{10}H_{13}O_3N$, erhalten, von welcher es noch zweifelhaft ist, ob der NH·OH-Rest in β- oder γ-Stellung zum Carboxyl steht; für erstere spricht allerdings die schon bei 2-stdg. Kochen mit alkoh. $NH_2 \cdot OH$ erfolgende Rückbildung der Isophenylcrotonsäure. Blättchen aus trockenem Chlf.; F. 108°; zwl. in W., sonst ll.; beim Versuch einer Reduktion mit Na-Amalgam wurde ebenfalls die ungesättigte S. zurückgewonnen. — *α-Oxaminobuttersäure*, $C_2H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot COOH$, aus *Crotonsäure* und $NH_2 \cdot OH$; gelbliche M. aus wenig A.; F. 144°; ll. in Soda und organischen Solvenzien, aber zwl. in W.; reduziert k. FEHLINGsche Lsg.; bei 2-stdg. Kochen mit überschüssigem alkoh. $NH_2 \cdot OH$ bildete sich ein N-haltiges Öl, das wahrscheinlich die leicht zerfließliche *α-Aminobuttersäure* darstellte. — Aus *Fumarsäure* und $NH_2 \cdot OH$ ließ sich ausschließlich das *Hydroxylaminsalz*, $C_4H_4O_4 \cdot 2NH_2 \cdot OH$, gewinnen; Kristalle aus wenig W.; F. 138—139°; unl. in A., Chlf.; liefert schon mit k. SS. die Fumarsäure zurück. — Auch das analog aus *Maleïnsäure* bereitete sirupöse Prod. scheint nichts anderes als ein Hydroxylaminsalz zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4305—18. 29/12. [10/12.] 1903. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Carl Renz u. **K. Loew**, *Kondensationsreaktionen des Zimtaldehyds und Protokatechualdehyds*. Durch 6-stdg. Erhitzen molekularer Mengen von *Chinaldin* und Zimtaldehyd auf 150° erhält man *Cinnamylidenchinaldin*, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; hellgelbe, prismatische Blättchen aus A.; F. 117°. — Chlorhydrat. Gelbe Nädelchen. — Analog entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von Chinaldin u. Protokatechualdehyd auf 110° das *3,4-Dioxybenzalchinaldin*, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$; goldglänzende Blättchen aus A.; färbt sich bei 130° dunkel und schm. bei 249°. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}O_2N \cdot HCl + H_2O$. Rotgelbe, verfilzte Nadeln aus verd. HCl; F. 295°. — *Lepidin* liefert mit Protokatechualdehyd bei 10-stdg. Erhitzen auf 150° *3,4-Dioxybenzallepidin*. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}O_2N \cdot HCl$. Rote, mkr. Nädelchen aus wenig A.; sintert bei 234°, schwärzt sich bei 240° und schm. bei 245°. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber Nd.; färbt sich bei 210° dunkel, schm. bei 215°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4330—32. 29/12. [9/12.] 1903. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Siegfried Ruhemann, *Die Einwirkung von Benzamidin auf olefinische β-Di-*

ketone. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 164; vgl. auch J. Chem. Soc. London **83**. 374. 717; C. **1903**. I. 845. 1144. 1419; II. 54.) *Dihydrodiphenylmethylpyrimidin* entsteht bei einstündigem Kochen äquimolekularer Mengen von Benzylidenacetylaceton, Benzamidinchlorhydrat und Na-Äthylat in alkoh. Lsg., kristallisiert aus A. in farblosen Platten, ist wl. in k. A., leichter l. in w. A., ll. in Eg., sll. in HCl und liefert ein gelbes, unter W. schm. Pt-Salz von der Zus. $(C_{17}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. — *m-Nitrobenzylidenacetylaceton* kann erhalten werden sowohl durch Zusatz von Piperidin (4 Tropfen) zu einer Lsg. von m-Nitrobenzaldehyd (7,5 g) in Acetylaceton (5 g) bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch durch Sättigen einer Lsg. von m-Nitrobenzaldehyd und Acetylaceton in Bzl. mit trockenem HCl bei 0°; es kristallisiert aus A. in farblosen Prismen und ist wl. in k. A., ll. in h. A. — *m-Nitrodiphenylmethylpyrimidin*, welches gewonnen wird durch Vermischen von Na-Äthylat mit Benzamidinchlorhydrat in äquimolekularen Mengen, Auflösen des Gemisches in absol. A. und einstündiges Digerieren dieser Lsg. mit m-Nitrobenzylidenacetylaceton (1 Mol.), kristallisiert aus A. in farblosen Nadeln und ist ll. in h. A., unl. in k. HCl; beim Kochen mit HCl liefert es ein in farblosen Platten kristallisierendes, unbeständiges Chlorhydrat, und bei der Reduktion mit Fe und HCl liefert es *m-Aminodiphenylmethylpyrimidin*, $N<\begin{matrix}C(C_6H_5)—N\\C(CH_3):CH\end{matrix}>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, farblose, aus A. durch W. fällbare Nadeln, F. 104—105°, ll. in A., HCl. — Das durch Behandlung einer alkoh. Lsg. von Benzamidinchlorhydrat und Na-Äthylat mit Benzylidenbenzoylaceton zu erhaltende *Additionsprodukt* $C_6H_5 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot NH \cdot C(C_6H_5):NH$ kristallisiert aus A. oder Bzl. in farblosen Nadeln, ist ll. in A., Bzl., l. in k. verd. HCl und wird durch Kochen mit verd. HCl zers. unter B. von Dibenzamid.

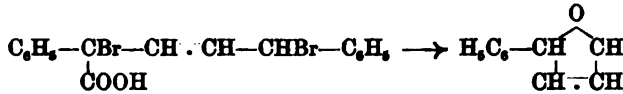
Löst man ein Gemisch von m-Nitrobenzaldehyd (7,5 g) und Benzoylaceton (8 g) in wenig A. u. versetzt unter Eiskühlung mit 5—6 Tropfen Piperidin, so resultiert *m-Nitrobenzylidenbisbenzoylaceton*, farblose Nadeln aus h. Eg., F. 229—230° unter Zers., wl. in Eg.; *m-Nitrobenzylidenbenzoylaceton* entsteht in geringen Mengen beim Sättigen einer Lsg. von Benzoylaceton und m-Nitrobenzaldehyd in Bzl. mit HCl unter Kühlung, kristallisiert aus PAe. in hellgelben Nadeln vom F. 111—112° und ist ll. in A. und Bzl. — Beim Sättigen einer alkoh. Lsg. von Benzoylaceton und m-Nitrobenzaldehyd mit HCl wird lediglich *m-Nitrobenzylidenacetophenon* erhalten, hellgelbe Nadeln aus A., ll. in Bzl., weniger l. in A. — Die Kondensation von Desoxybenzoin mit m-Nitrobenzaldehyd findet statt, wenn äquimolekulare Mengen des Aldehyds und des Ketons in absol. A. gel. und die Lsg. unter Kühlung mit HCl gesättigt wird; das resultierende *Chlordihydro-m-nitrobenzylidendesoxybenzoin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, kristallisiert aus sd. A. in Nadeln vom F. 166 bis 167°. (J. Chem. Soc. London **83**. 1371—78. 31/12. 1903. Cambridge. Gonville and Caius College.) Henle.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Chemische Wirkungen des Lichtes.* VI. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 528—34. — C. **1903**. II. 1397; **1904**. I. 373.) Roth-Breslau.

Heinrich Wieland, *Berichtigung zur Abhandlung: „Zur Kenntnis der Pseudonitrosite".* Vf. bemerkt berichtigend zu seiner Abhandlung (Liebigs Ann. **329**. 225; C. **1903**. II. 996), daſs ihm nachträglich bekannt geworden sei, Angeli habe schon vor einigen Jahren die Möglichkeit, daſs die Nitrosite Bisnitrosoverbb. seien, in Betracht gezogen; auch den Vorgang der B. der Nitroxime aus den Pseudonitrositen stellt dieser Forscher der Furazanbildung an die Seite. Schlieſslich hat bereits Angeli unter den Spaltungsprodukten des *Safrol- und Isosafrolnitrosits* mit

Alkali untersalpetrige Säure nachgewiesen. (LIEBIGs Ann. **329**. 340. 21/12. [19/11.] 1903.) HELLE.

Arthur Michaël und **Virgil L. Leighton**, *Über die Konstitution des Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids.* Nach THIELE und RÖSSNER (LIEBIGs Ann. **306**. 209; C. **99**. II. 50) entstehen bei der Addition von Brom zu *Phenylcinnamenylakrylsäure* etwa 80% eines *Dibromids*, das das Halogen in der 1,4-Stellung zur Carboxylgruppe enthält, da es mit Soda *Diphenylhydrofuran* bildet:

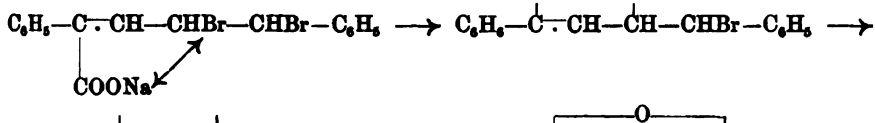


Nach den Vff. hängt nun die B. des Furans von der CO_2-Abspaltung ab. Verhindert man diese, so geht die Rk. nur unter HBr-Abspaltung vor sich; der Ester des Dibromids gibt mit Alkalien stets nur phenylbromcinnamenylakrylsauren Ester. Die bei niedriger Temperatur beständige Lsg. des Na-Salzes des Säurebromids liefert, auf Zimmertemperatur allmählich erwärmt, fast nur Furan. Die Entscheidung der Konstitution des Dibromids suchten nun Vff. durch die gemäfsigte Oxydation desselben zu erbringen, indem 1,4- und 3,4-Säuredibromid verschiedene Prodd. dabei liefern müssen entsprechend den Formeln:

a) 1,4 : $C_6H_5CBr(COOH)CH{-}CH{-}CHBrC_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5{-}CBr{=}(COOH)_2$;

b) 3,4 : $C_6H_5C(COOH){-}CH{\cdot}CHBr{\cdot}CHBrC_6H_5 \longrightarrow$
$C_6H_5{\cdot}CHBr{\cdot}CHBr{\cdot}COOH + C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}COOH.$

Der *Methylester des Dibromids* — die entsprechende Dibromsäure entsteht zu etwa 80% der Theorie bei der Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylsäure — liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei Ggw. von Aceton neben *Benzoesäure Zimtsäuredibromid* u. *Benzoylameisensäuremethylester*, daraus folgt, dafs das Halogen bei der Bromaddition zum gröfsten Teil in 3,4-Stellung zur Carboxylgruppe aufgenommen wird. Die B. des Diphenyldihydrofurans aus dem Salz der 3,4-Säuredibromids veranschaulichen Vff. in folgendem Schema:



Das neben dem kristallinischen Dibromid von THIELE und RÖSSNER (l. c.) erhaltene amorphe *Dibromid* ist kein einheitlicher Körper, Vff. konnten den entsprechenden *Methylester* in ein kristallinisches und ein amorphes Prod. zerlegen.

Experimenteller Teil. Addition von Brom zu: a) Phenylcinnamenylakrylsäure. Dieselbe gelingt am besten in folgender Weise: Zu einem mit Eis abgekühlten Gemisch von 25 g Säure mit 125 g trocknem CS_2 fügt man allmählich in direktem Sonnenlicht 16 g mit wenig CS_2 verd. Brom hinzu. Aus A. Kristalle, F. 180—181°. In den Mutterlaugen des mit Bzl. und PAe. extrahierten Rohprod. fand sich ebenfalls ein allerdings nur amorphes *Phenylcinnamenylakrylsäuredibromid*, $C_{17}H_{14}O_2Br_2$, das durch 4-stündiges Erhitzen mit einem Gemisch von 3 Tln. CH_3OH + 0,2 Tln. konz. H_2SO_4 sich in zwei mit dem von THIELE und RÖSSNER (l. c.) dargestellten Methylester, anscheinend isomere *Verbb.* a) aus Methylalkohol sechsseitige Prismen, $C_{18}H_{16}O_2Br_2$, F. 133—134°, ll. in h. A. und Ä., und b) *Flüssigkeit* überführen liefs. — b) Phenylcinnamenylakrylsäuremethyleter. Der aus der S. durch 4-stündiges Erhitzen mit 4 Tln. CH_3OH und 0,1 Tl. konz. H_2SO_4

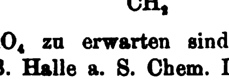
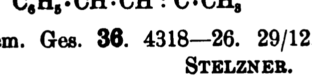
gewonnene Methylester $C_{18}H_{16}O_2$ aus CH_3OH schräg abgestumpfte, dicke Prismen, F. 82—83°, ll. in Ä., CS_2, h. A., Chlf., wurde (20,8 g), in trockenem Chlf. gel., allmählich im Sonnenlicht mit 13 g mit 50 g Chlf. verd. Brom versetzt. Neben dem von THIELE und RÖSSNER (l. c.) erhaltenen Dibromid, F. 118°, wurde ein anscheinend mit dem amorphen Esterdibromid identisches *Prod.* $C_{18}H_{16}O_2Br_2$ erhalten. Das Säuredibromid, F. 181°, ergab nach den Angaben von THIELE und RÖSSNER den *Methylester*, F. 118°, neben dem isomeren *Methylesterdibromid*, F. 134°, u. einem amorphen *Ester*. — Oxydation a) des bei 181° schm. Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids. Dieselbe gelang noch am ehesten mittels $KMnO_4$ in Acetonlsg. und ergab neben einem bromhaltigen *Körper Benzoesäure* und *Benzoylameisensäure;* b) der isomeren Phenylcinnamenylakrylmethylesterdibromide. 3 Lsgg. von je 3 g des Dibromesters in 30 g trockenem Aceton wurden bei —10° allmählich mit sehr fein gepulvertem $KMnO_4$ (3,7 Tle. auf 3 Tle. Ester) versetzt. Dabei entstanden *Zimtsäuredibromid* (1 Mol.), die noch in ein Gemisch der stereoisomeren *α-Bromzimtsäure* übergeführt wurde, *Benzoesäure* (3 Mol.) und *Benzoylameisensäure*, identifiziert durch ihr Ba-Salz $C_{16}H_{10}O_6Ba$. Oxydationen in Eg.-Lsg. mit $KMnO_4$, bezw. mit *Magnesiumpermanganat* — letzteres ist nach Verss. von MICHAËL und W. W. GARNER ein sehr geeignetes Oxydationsmittel, wenn es darauf ankommt, die Lsg. neutral zu halten, und wirkt sehr kräftig, besonders in Eg.-Lsg.; so werden *Benzol* u. seine Derivate schon bei niedriger Temperatur damit zu CO_2 oxydiert; in gewissen Fällen kann auch eine Lsg. von $KMnO_4$ in Acetanhydrid zur Oxydation dienen — ergaben weniger günstige Resultate. Das flüssige *Methylesterdibromid* lieferte mit $KMnO_4$ *Benzoesäure*, *Zimtsäuredibromid* und *Benzoylameisensäuremethylester*, der *Säuredibromidmethylester*, F. 134°, in gleicher Weise *Benzoesäure* und *Benzoylameisensäuremethylester*. — Einw. von KOH auf die isomeren Phenylcinnamenylakrylsäuredibromide und deren Methylester. Das *Dibromid*, F. 181°, lieferte mit methylalkoh. KOH, der Einw. der Kältemischungen entzogen, *Dihydrofuranderivat*, bezw. gemischt mit *Phenylbromcinnamenylakrylsäure*. Der *Methylester*, F. 134°, gibt mit überschüssigem methylalkoh. KOH einen mit der von THIELE beschriebenen Verb., F. 128°, isomeren *Körper*, $C_{18}H_{15}O_2Br$, F. 81—82°, während das flüssige Säuregemisch mit überschüssigem alkoh. KOH nur wenig Diphenyldihydrofuran, daneben eine mit der THIELE-RÖSSNERschen, F. 214°, isomere *Phenylcinnamenylbromakrylsäure*, $C_{17}H_{13}O_2Br$, F. 200—201°, sowie eine nicht völlig rein erhaltene kristallinische *Säure*, $C_{17}H_{13}O_2Br$, F. 174—176°, lieferte. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 521—34. 21/12. 1903. Chem. Lab. TUFTS College.) ROTH-Breslau.

O. Doebner und **H. Staudinger**, *Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyklische Kohlenwasserstoffe.* Nach früheren Beobachtungen von DOEBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2129. 2538; C. **1902**. II. 186. 439) liefern SS. vom Typus $R \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ beim Erhitzen mit wasserfreiem Barythydrat nicht die entsprechenden ungesättigten KW-stoffe $R \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$ (Alkylbutadiëne), sondern polymere, gesättigte Derivate von cyklischer Struktur, die als Dialkylcyklooktadiëne (I.), bezw. Trialkyldicyklododekatriëne (II.)

I. $\begin{matrix} R \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \\ R \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} R \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \\ R \cdot C - CH : CH \cdot CH \\ R \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \end{matrix}$ III. $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} > CH_2$

bezeichnet wurden. — Aus der bei 165° schm. Cinnamenylakrylsäure erhielt DOEBNER in größerer Menge das Diphenylcyklooktadiën, neben kleineren Quantitäten eines monomolekularen, zunächst irrtümlicherweise für Phenylbutadiën, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot$

CH : CH_2, gehaltenen KW-stoffs. Die Verb. hat sich jedoch als verschieden von dem gleichbenannten KW-stoff von LIEBERMANN u. RIIBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2401; **35**. 2696; C. **1900**. II. 858; **1902**. II. 588) erwiesen; sie ist gesättigter Natur und dürfte ein Phenylcyklobuten (III. oder IV.) sein. Das von LIEBERMANN und RIIBER durch Dest. der Allocinnamenylakrylsäure (F. 137°), im Vakuum sowie durch Erhitzen der gelben Cinnamylidenmalonsäure (F. 208°) mit Chinolin auf 180° gewonnene Phenylbutadiën ist identisch mit dem KW-stoff, welchen KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2649; C. **1902**. II. 587) aus Jodmethyl, Zimtaldehyd + Mg, Überführen des so erhaltenen Methylstyrylcarbinols in das Chlorid und Abspalten von HCl aus letzterem mittels Pyridin synthetisiert hat. — Das Bisdiphenylbutadiën, $C_{20}H_{20}$, welches LIEBERMANN u. RIIBER durch Erhitzen ihres Phenylbutadiëns auf 250° gewannen, ist nicht identisch mit dem Diphenylcyklooktadiën. — Behufs Aufklärung der Isomerie und Struktur dieser verschiedenen Typen von KW-stoffen haben die Vff. das Verhalten der beiden *stereoisomeren Cinnamenylakrylsäuren* gegen $Ba(OH)_2$ und Chinolin nochmals genau untersucht. Die bei 138° schm. *Allosäure* stellt man am besten durch Erhitzen von Zimtaldehyd mit Malonsäure u. Chinolin auf 130° dar. — Als 40 g dieser oder der stereoisomeren S. mit 120 g wasserfreiem Barythydrat destilliert wurden, bildeten sich qualitativ und quantitativ die gleichen Produkte: 1. 2 g *Phenylcyklobuten* (III. oder IV.); Blättchen aus Ä.; F. 25°; Kp_{18}. 120—122°; addiert kein Brom, ist beständig gegen $KMnO_4$; 2. 20 g *Diphenylcyklooktadiën*, $(C_6H_5)_2C_8H_{10}$. Gelbgrünes, blau fluoreszierendes Öl von angenehmem Geruch; Kp_{10}. 204—205°; entfärbt $KMnO_4$-Lsg. nicht; reagiert mit unverd. Brom unter heftiger HBr-Entw. — In sehr kleinen Mengen entstanden ferner: 3. ein KW-stoff, $C_{10}H_{12}$, der wahrscheinlich identisch ist mit dem *1-Phenylbuten-(3)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, von ARONHEIM (LIEBIGS Ann. **171**. 225), sowie von HARRIES und DE OSA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3600; C. **1903**. II. 948). Stark lichtbrechendes, aromatisch riechendes Öl; Kp_{18}. 73—75°; entfärbt Brom in Chlf. unter B. eines fl. Bromids. — 4. *Isophenylcyklobuten*, $(C_{10}H_{10})_x$. Nadeln; F. 100—101°; Kp_{16}. 155—165°; vereinigt sich nicht mit Brom. — Beim Destillieren gleicher Mengen der Cinnamenylakrylsäuren und Chinolin entsteht ein Gemenge von *1-Phenyl-1,3-butadiën*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$, mit einem Diphenyldibutadiën, $C_{20}H_{20}$; die Cinnamenylakrylsäure lieferte gleichzeitig kleine Mengen eines *Anhydrids*, $C_{22}H_{18}O_3$ (Nadeln aus Eg.; F. 152°). — Das Butadiënderivat (15 g aus 60 g der SS.) ist, den Angaben von LIEBERMANN und RIIBER entsprechend, eine stark lichtbrechende Fl. von styrolähnlichem Geruch; Kp_{18}. 90—92°. — *Dibromid*, $C_{10}H_{10}Br_2$. Prismen aus PAe.; F. 94°. — *Tetrabromid*, $C_{10}H_{10}Br_4$. Nädelchen aus Lg.; F. 151°. — Das mit dem Bisdiphenylbutadiën von LIEBERMANN und RIIBER identische *Diphenyldibutadiën*, $C_{20}H_{20}$, ein hellgelbes Öl vom Kp_{17}. 217—220°, reagiert mit Brom in Chlf. unter B. einer *Verb.* $C_{20}H_{19}Br_3$ (Nadeln aus wenig Bzl. oder Chlf.; F. 213—214°; wl. in W., PAe.). Da letztere wahrscheinlich aus einem primär entstehenden Tetrabromid, $C_{20}H_{20}Br_4$, durch Abspaltung von HBr hervorgeht, dürfte der KW-stoff 2 Doppelbindungen enthalten; seine Verschiedenheit von dem isomeren Diphenylcyklooktadiën macht es wahrscheinlich, daſs er ein *Diphenyldimethyldihydrobenzol* (V.) ist, von welchem Addition von Br_4 und leichte Oxydierbarkeit

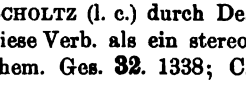
IV.  V. 

durch $KMnO_4$ zu erwarten sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4318—26. 29/12. [10/12.] 1903. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Léon Brunel, *Darstellung der hydroaromatischen Alkohole.* Vf. hat Phenol, die drei Kresole, Thymol und Carvacrol nach dem Verf. von SABATIER u. SENDE-

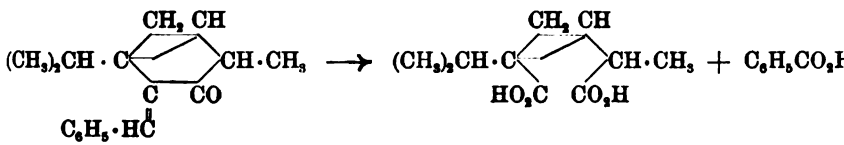
RENS unabhängig von diesen (vgl. S. 279) durch Überleiten der Phenole über erhitztes Ni in Ggw. von überschüssigem H hydriert. Er erhielt aus *Phenol* bei 170 bis 175° (250 ccm H pro Minute und 12 g Phenol pro Stunde) in nahezu theoretischer Ausbeute *Cyklohexanol*. *Thymol* ging bei 180—185° in *Hexahydrothymol*, $C_{10}H_{19}OH$, über; farblose, sirupöse Fl. von starkem Minzegeruch, Kp. 214°, D. geringer als W., unl. in W., l. in A. u. Eg., wahrscheinlich stereoisomer mit Menthol. *Carvacrol* endlich lieferte bei 195—200° (130—150 ccm H pro Minute u. 4 g Carvacrol pro Stunde langsam *Hexahydrocarvacrol*, $C_{10}H_{19}OH$; farblose, sirupöse Fl. von schwachem Thymiangeruch, Kp. 218—219°, D. geringer als W., unl. in W., l. in A. — Das Phenol wurde durch etwas W. verflüssigt, Thymol und Carvacrol in Hexahydrothymol, bezw. Hexahydrocarvacrol gel., der das Ni enthaltenden Röhre zugeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1268—69. [28/12.* 1903.].) DÜSTERB.

Hans Rupe u. Paul Schlochoff, *Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone*. Wie schon RUPE u. LOTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2802; C. **1903**. II. 877) erwähnten, bildet sich bei Einw. von Semicarbazid auf Citronellidenaceton, neben dem Monosemicarbazon, eine Verb., die auf 1 Mol. Keton 2 Mol. Semicarbazid enthält. — Ein analoges Verh. findet sich bei α,β-ungesättigten Ketonen, wie die folgenden Verss. zeigen, häufiger, u. zwar anscheinend immer dann, wenn nicht durch eine zweite doppelte Bindung oder eine in der Nähe befindlichen Phenylgruppe eine „chemische Hinderung" (RUPE, METZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1092; C. **1903**. I. 1139) der Rk. bedingt ist. — Die B. der Semicarbazidsemicarbazone erfolgt wahrscheinlich in der Art, daſs sich das zweite Mol. Semicarbazid mit der „Harnstoffseite" an die Doppelbindung des Ketons anlagert; hierdurch werden die verhältnismäſsige Unbeständigkeit der Prodd. u. deren basischer Charakter am besten erklärt. Auch ist es E. FISCHER und ROEDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3751; C. **1902**. I. 53) bekanntlich bereits gelungen, Harnstoffe an die Doppelbindung ungesättigter SS. zu addieren. — Das *Semicarbazidsemicarbazon des Citronellidenacetons*, $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$, enthält man leicht aus 1 Mol. Keton u. 2 Mol. Semicarbazid; zu Warzen vereinigte, aus A. umkristallisierbare Nadeln; F. 167°; verschmiert bei längerem Kochen mit W.; wird von h. verd. HCl gespalten. — Läſst man 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrat in alkoh.-wss. Lsg. bei Ggw. von K-Acetat auf *Mesityloxyd* einwirken, so entsteht innerhalb 12 Stdn. ein kristallin. Nd., der zur Entfernung kleiner Mengen des Monosemicarbazons (SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 610; C. **96**. I. 917) zweimal mit A. ausgekocht wird. — Das *Semicarbazidsemicarbazon*, $(CH_3)_2C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$, hinterbleibt dann als wl., bei 220° schm. Kristallmasse (u. Mikr. Blättchen), die in h. A. und Eg. nur unter Zers. l. ist; beim Kochen mit W. entweicht Mesityloxyd, und das Filtrat scheidet *Hydrazodicarbonamid* $[\cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$, ab. In den Mutterlaugen findet sich die bei 129° schm., aus W. in milchweiſsen Prismen kristallisierende Substanz, welche SCHOLTZ (l. c.) durch Dest. des Mesityloxydsemicarbazons darstellte. SCHOLTZ faſst diese Verb. als ein stereoisomeres Semicarbazon auf, während HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1338; C. **99**. I. 1282) sie für ein cyklisches Gebilde von nebenstehender Formel hält. — K. konz., sowie h. verd. HCl zers. das Semicarbazidsemicarbazon unter Rückbildung der Komponenten; H_2PtCl_6 fällt aus der k. verd. salzsauren Lsg. gelbe Prismen eines Pt-Salzes. — Mit Acetanhydrid entsteht in heftiger Rk. *Acetylsemicarbazid* vom F. 165°. — $NaNO_2$ scheidet aus der verd. salzsauren Lsg. des Semicarbazidsemicarbazons eine Nitrosoverb. ab; gelbliche, rechteckige Täfelchen aus verd. A.; F. 146°. — *Benzalaceton* liefert auch mit 2 Mol. Semicarbazid nur ein *Monosemi-*



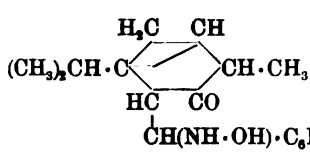
carbason, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$; Blättchen aus A.; F. 185°. — Ebenso verhält sich das *Cinnamenylaceton*, dessen *Semicarbason*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$, aus A. in gelben, verfilzten Nadeln vom F. 186° kristallisiert. — Auch *Pulegon* und *Pseudojonon* lieferten selbst mit überschüssigem Semicarbazid nur die bereits bekannten Monosemicarbazone. — Das Verhalten des *Phorons* schien besonders interessant, weil dieses Keton auf jeder Seite der CO-Gruppe eine Doppelbindung enthält, u. nach HARRIES und LEHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2731; C. **98**. I. 33) jede dieser Doppelbindungen 1 Mol. Hydroxylamin anzulagern vermag. — Als eine gekühlte, konz., wss.-alkoh. Lösung des Ketons mit 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrat und K-Acetat versetzt wurde, fielen allmählich weiße Flocken aus, die aus Hydrazodicarbonamid und dem *Phoronsemicarbazid-semicarbason*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)(CH_3)_2$, bestanden. Kriställchen (u. Mkr. quadratische, an beiden Enden zugespitzte Prismen) aus viel W.; F. 221°; wird von HCl gespalten; mit $NaNO_2$ fallen aus der eisgekühlten, verd.-salzsauren Lsg. citronengelbe, wetzsteinförmige, bei 140° schm. Kristalle einer Nitrosoverb. aus, während NaCl aus dem Filtrat bei 169° schm. Nadeln abscheidet, welche die Nitrosork. nicht zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4377 bis 4384. 29/12. [14/12.] 1903. Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

F. W. Semmler, *Zur Konstitution des Tanacetons.* (Zum Teil gemeinschaftlich mit **Young**.) Die folgenden Verss. wenden sich gegen die von FROMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1191; C. **1900**. I. 1220) für das Tanaceton aufgestellte Formel, da sie entscheiden, daß neben der CO-Gruppe des Tanacetons sich eine Methylengruppe befinden muß. Werden molekulare Mengen von Benzaldehyd u. Tanaceton in der doppelten Menge absol. A. gel. und bei 0° mit einer absol. alkoh. Lsg. von Na-Äthylat (1 Atom Na auf 1 Mol. Tanaceton) versetzt, so entsteht *Benzylidentanaceton*, $C_{17}H_{20}O$, Kp_9. 178°, D^{20}. 1,0298, $n_D^{20} = 1,5728$. Daß bei dieser Kondensation nicht eine Umlagerung stattgefunden hat, ergibt sich aus den Abbauverss.: Wird Benzylidentanaceton mit $KMnO_4$ in wss. Lsg. oder in Acetonlsg. oxydiert, so entsteht Benzoesäure und Homotanacetondicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, nach der Gleichung:



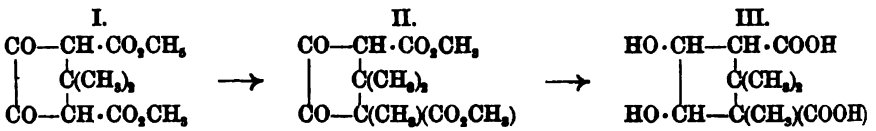
Die beiden SS. werden durch Dest. im Vakuum getrennt. Bis 175° geht sämtliche Benzoesäure, bei ca. 200° die *Homotanacetondicarbonsäure* über, F. 148°. — *Anhydrid*, Kp_{15}. 157—158°, D^{20}. 1,0968, $n_D = 1,4688$. Möglicherweise ist diese S. mit der von WALLACH aus Tanaceton und alkal. Bromlsg. erhaltenen S. $C_{10}H_{16}O_4$ identisch.

Durch Reduktion des Benzylidentanacetons mit Na u. A. entsteht *Dihydrobenzylidentanacetylalkohol*, $C_{17}H_{24}O$, Kp_{15}. 181—182°, D^{20}. 0,995, $n_D^{20} = 1,5221$, gibt, mit P_2O_5 behandelt, den *Kohlenwasserstoff*, $C_{17}H_{22}$, Kp_{15}. 165°. — Durch CrO_3 in Eg.-Lsg. wird der Alkohol $C_{17}H_{24}O$ in das *Dihydrobenzylidentanaceton*, $C_{17}H_{22}O$, übergeführt; Kp_{15}. 180—181°, D^{20}. 0,996, $n_D = 1,5203$, dessen Semicarbazon, F. 195°, und Oxim sich schwer bilden. Wird das rohe Oxim mit Na u. A. reduziert, so entsteht die Base *Dihydrobenzylidentanacetylamin*, $C_{17}H_{25}N$, Kp_{25}. 185—190°, D^{20}. 0,975. — Chlorhydrat, feine Nadeln.



Bei der Einw. von Hydroxylamin auf das Benzylidentanaceton wird ein *Hydroxylaminanlagerungsprod.*, F. 138—140°, welchem nur die nebenstehende Kostitutionsformel zukommen kann, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4367—72. 19/12. [14/12.*] 1903. Greifswald.) HESSE.

Gust. Komppa, *Die vollständige Synthese der Kampfersäure und der Dehydrokampfersäure.* Es ist dem Vf. gelungen, die bekannte r-Kampfersäure synthetisch darzustellen. Hiermit ist die BREDTsche Formel für die Kampfersäure und den Kampfer bewiesen, sowie auch die Synthese des Kampfers verwirklicht, da ja Kampfer aus Kampfersäure darstellbar ist. Der vom Vf. eingeschlagene Weg war folgender: Durch Methylieren von *Diketoapokampfersäuremethylester* (I.) in absolut alkoh. Lsg. mit Na (1 Atom) und CH_3J (1 Mol.) wurde ein Gemisch der sauer reagierenden, mit Na_2CO_3 aus der Reaktionsmasse zu isolierenden Ester der Diketokampfersäure (II.) u. Diketoapokampfersäure erhalten. Die beiden Ester liefsen sich durch die Cu-Salze auf Grund der verschiedenen Löslichkeit derselben in Ä. trennen. Der aus dem Cu-Salz regenerierte *Diketokampfersäuremethylester*, $C_{12}H_{16}O_6$ = (II.) kristallisiert aus Methylalkohol in Tafeln, F. 85—88°, wss. alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid rotbraune Färbung. — Cu-Salz, $C_{24}H_{30}O_{12}Cu$, blaugrüne Prismen, l. in Aceton, Bzl., A. und Ä., unl. in W. und Lg. — Nimmt man bei der Methylierung entgegen der Theorie zwei Atome Na, so bleibt bei besserer Ausbeute fast kein unveränderter Apoester zurück. — Bei der Einw. von Na-Amalgam im CO_2-Strom auf den in Na_2CO_3 gel. Diketokampfersäuremethylester wird *Dioxykampfersäure* (III.) erhalten, welche sirupöse S. beim Kochen mit HJ (D. 1,7) und wenig P im offenen Gefäfs, Eindampfen zur Trockene, Kochen mit NaOH und Ansäuern mit HCl eine *r-Dehydrokampfersäure* von noch nicht genau bestimmter Konstitution ergibt.



Wird die Dehydrokampfersäure mit Eg.-HBr auf 120—125° erhitzt und die entstandene β-Bromkampfersäure (IV.) mit Zinkstaub und Eg. reduziert, das Reduktionsprod. zur Entfernung ungesättigter Verbb. mit $KMnO_4$ behandelt, dann durch Behandlung mit Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt und die nicht anhydrisierte Säure mit Na_2CO_3 entfernt, so erhält man ein mit dem natürlichen *Kampfersäureanhydrid* völlig identisches Prod. F. 217—219°. Auch die aus dem Anhydrid erhaltene *r-Kampfersäure*, F. 200—202°, war mit der natürlichen völlig identisch.

Bei der Methylierung des Diketokampfersäuremethylesters wurde als Nebenprod. eine ätherartige Verb. von der Formel V. erhalten. Dieser *Ester*, $C_{13}H_{18}O_6$, ist eine farblose Fl., Kp_{12}. 167—168°, gibt, mit Na-Amalgam reduziert, Dioxykampfersäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4332—35. 29/12. [Nov.] 1903. Helsingfors. Lab. d. Polytechnikums.) HESSE.

J. W. Brühl, *Neuere Versuche über Kampfocarbonsäure.* (VIII. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1722; C. **1903**. II. 36.) Die bisherigen Verss. zur Umsetzung von Kampfocarbonsäureestern und deren Na-Verbb. mit Car-

bonsäurechloriden hatten ergeben, daſs hierbei das Acyl immer an das O-Atom des enolisierten Kampferradikals tritt, während Benzolsulfochlorid lediglich chlorierend wirkt. Mit Rücksicht auf die bekannte Tendenz der Kampfocarbonsäureester zur B. von o-Halogenderivaten, wurden die Bemühungen zur Gewinnung von o-(*C*)-Acylderivaten jedoch noch fortgesetzt, u. schlieſslich fand sich in der GRIGNARDschen Methode ein geeignetes Verf. zu ihrer Darst. — I. Die *Benzoylierung des Kampfocarbonsäuremethylesters* mit Na-Staub + Benzoylchlorid, sowie nach SCHOTTEN-BAUMANN in wss. oder Acetonlsg. führt stets zu dem *O-Benzoat* (I.); die Pyridinmethode lieferte ebenfalls die gleiche Verb., aber nur in ganz minimaler Menge. — Kocht man 0,6 g Na-Staub mit 5,25 g Kampfocarbonsäuremethylester in PAe. bis zur Lsg., gibt dann 3,5 g mit PAe. verd. Benzoylchlorid hinzu u. erhält einige Stunden im Sieden, so erreicht die Ausbeute an *Kampfocarbonsäuremethylester-O-benzoat* 80% der Theorie. Rhombische Täfelchen aus 90%ig. A.; F. 58,5—59,5°; unl. in W., sonst meist ll.; färbt sich nicht mit $FeCl_3$; wird von sd. rauchender HCl leicht, sowie von k. methylalkoh. NaOH innerhalb 18 Stdn. zu Kampfocarbonsäure und Benzoesäure verseift. — Beim *Benzoylieren nach Schotten-Baumann* in

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CO_2CH_3\\ \|\\ C\cdot O\cdot COC_6H_5\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CO_2CH_3\\ COC_6H_5\end{matrix}\\ |\\ CO\end{matrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CO_2CH_3\\ \|\\ C\cdot O\cdot MgBr\end{matrix}$

wss. Lsg. beträgt die Ausbeute nur 6—12%, so erhöht sich aber auf 50%, wenn man *in Acetonlsg.* arbeitet — ein Verf., das sich auch in anderen Fällen bewähren dürfte, umsomehr, als man hier mit konzentrierterem u. deshalb wirksamerem Alkali erhitzen darf, ohne daſs Verseifung des Esters stattfindet. 5,25 g Kampfocarbonsäuremethylester wurden in 50 ccm Aceton gel. und unter Eiskühlung und Turbinieren gleichzeitig 17,5 g Benzoylchlorid u. 100 ccm 3-n. NaOH langsam zugetropft, wobei allmählich noch so viel Aceton zugegeben wurde, das alles in Lsg. blieb. Sobald der Geruch des Chlorids verschwunden war, wurde in W. gegossen u. ausgeäthert.

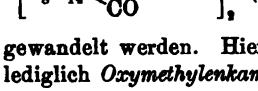
II. *Benzoylierung des jod- und bromkampfocarbonsauren Methyls.* Als die Jodverb. mit Na 2 Tage in Ä. gekocht wurde, überzog sich das Na mit einer dünnen Schicht NaJ, ohne daſs eine weitere Einw. zu erzielen war. — Mit dem Bromderivat wurde dagegen in 3tägiger Rk. die B. der gelblichen Na-Verb. erreicht, die dann mit Benzoylchlorid ebenfalls das *O*-Benzoat (I.) ergab. — Das elektropositivere Mg verhält sich im wesentlichen wie das Na, tritt aber doch teilweise an das *o-C*-Atom des Esters, so daſs nach dem Kochen mit Benzoylchlorid in dem Rk.-Prod. kleine Mengen *C-Benzoylkampfocarbonsäuremethylester* (II.) nachzuweisen sind. — Der Grund der schlechten Ausbeute liegt offenbar darin, daſs die vorwiegend entstehende Mg-Verb. III. mit Benzoylchlorid entweder garnicht oder unter B. des *o*-Benzoats reagiert.

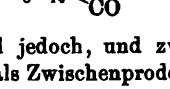
III. *Acetylierung des brom-, resp. jodkampfocarbonsauren Methyls.* Bei der *Ausführung der Grignardschen Rk.* ist es, worauf der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 668; C. **1903**. I. 771) schon aufmerksam machte, nicht in allen Fällen notwendig, in äther. Lsg. zu arbeiten; häufig bietet sogar die Anwendung von höher sd. Solvenzien, z. B. von aromatischen KW-stoffen oder Alkylacetaten, besondere Vorteile, weil gewisse metallorganische Verbb. auch in anderen Mitteln als Ä. gel. bleiben. Merkwürdigerweise sind aber die Alkylacetate nicht nur unfähig, mit den Mg-Verbb. der halogenierten Kampfocarbonsäureester zu reagieren, sondern ihre Ggw. behindert auch die mit den Acylhaloiden erfolgende Umsetzung. Vermutlich erschweren sie die ohnehin nur schwierig vor sich gehende Bindung des Mg an das *o-C*-Atom der Ester und begünstigen dagegen die Enolisation u. die Vereinigung des Metalls mit dem Sauerstoff. Läſst man innerhalb eines beliebigen Mediums bei Ggw. von

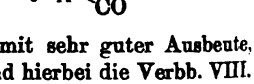
Methyl- oder Äthylacetat Mg auf Brom- oder Jodkampfocarbonsäureester einwirken, so l. sich das Metall auffallend rasch, und beim Zerlegen mit W. erhält man quantitativ den *Kampfocarbonsäureester*. — Zur Darst. der Mg-Verb. bringt man am besten den bromierten Ester in konz. Ä.-Lsg. unter Zusatz von etwas Jod mit dem Metall in Rk.; dann trägt man etwas mehr als die äquimol. Menge Acetylchlorid ein und kocht unter ständigem Schütteln des Kolbens 24 Stdn. Die Auflösung der festen Abscheidung mit W. erfolgt dann zwar noch unter Zischen, weil noch unzers. Mg-Verb. (wohl das Sauerstoffderivat) vorhanden ist, aber aus 57,8 g bromiertem Ester wurden doch ca. 35 g Öl (Kp_{12}. 143—155°) erhalten, welches, neben viel Kampfocarbonsäuremethylester, *C-acetylkampfocarbonsaures Methyl* enthielt, da es bei der Verseifung (24stünd. Kochen mit Methylalkohol + rauchender HCl) 1,6 g nahezu reinen *Acetylkampfer*, $C_{12}H_{16}O_3$ (Kp_{12}. 120—121°) lieferte. — Das bequeme Verf. der Trennung von Kampfocarbonsäureestern und *O*-Acylderivaten mittels Na (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4032; C. **1903**. I. 80) war hier nicht brauchbar, da das Acyl aus den *C*-Acylderivaten schon bei Zimmertemperatur durch Na verdrängt wird. — Auch die Estergruppe ist in den *C*-Acylderivaten viel weniger fest gebunden als in den Kampfocarbonsäureestern selbst u. den *O*-Acylderivaten; läßt man k. Ätzalkalien auf *C*-Acetylkampfocarbonsäureester einwirken, so erhält man direkt Acetylkampfer u. Kampfer. Zur Gewinnung des Acetylkampfers muß man deshalb in saurer Fl. hydrolysieren. — Der Acetylkampfer (vgl. auch S. MALMGREN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2608; C. **1903**. II. 623) ist, außer durch seinen pfefferminzartigen Geruch durch die Rk. mit $FeCl_3$ (in A. intensiv blauviolett, auf Zusatz von W. rotviolett, von Na-Acetat rubinrot) charakterisiert. In NaOH ist er ll., in Soda l. er sich schwerer. Konz. wss. Kupferacetatlsg. färbt die methylalkoh. Lsg. des Acetylkampfers tief dunkelgrün, und W. fällt dann das Cu-Salz, $(C_{12}H_{17}O_3)_2Cu$, als olivengrünes Pulver. Blättchen aus Lg.; F. 201—202°; in den meisten organischen Solvenzien ll., in k. Lg. zwl., in W. unl. — Auch der *Oxymethylenkampfer* gibt bei gleicher Behandlung ein ähnliches, kristallisiertes, neutrales Cu-Salz; ein dem zeisiggrünen sauren Cu-Salz des Oxymethylenkampfers analoges Derivat war dagegen aus dem Acetyl-(oxyäthylen-)kampfer nicht erhältlich. — Das im Vergleich zum Mg negativere Zink ist ebensowenig wie das positivere Na in die Methylengruppe des Kampfers einzuführen: Auf Bromkampfocarbonsäuremethylester wirkte es bei Ggw. von Essigester, Acetylchlorid oder -bromid lediglich unter B. von kampfocarbonsaurem Methyl, bezw. des *O*-Acetats dieses Esters ein. — Ebensowenig war die Entstehung eines tertiären Carbinols (IV.), das man analog der BUTLEROWschen Rk. bei den Umsetzungen mit Zn u. Mg hätte erwarten sollen, festzustellen.

IV. *Versuche zur Acylierung freier Haloidkampfocarbonsäuren*, z. B. mit Bromkampfocarbonsäure, Mg u. Äthylacetat in Ä., ergaben, daß auch hier kein *C*-Acylderivat erzeugt wird.

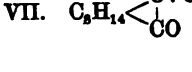
V. *Versuche zur Carboxylierung von Jodformylkampfer*. Der bisher noch unbekannte, sehr reaktionsfähige Jodformylkampfer (V., gelbliche Blättchen; F. 67—68°) sollte nach GRIGNARD mit Mg + CO_2 in die Formylkampfocarbonsäure (VI.) um-

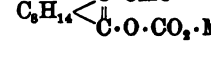
IV. 

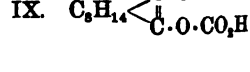
V. 

VI. 

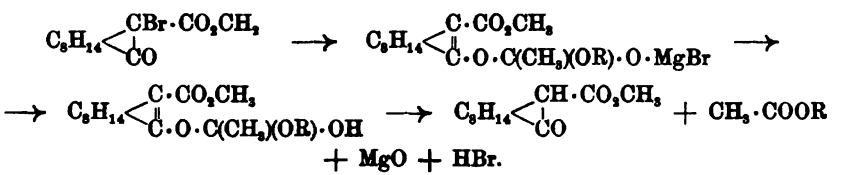
gewandelt werden. Hierbei entstand jedoch, und zwar mit sehr guter Ausbeute, lediglich *Oxymethylenkampfer* (VII.); als Zwischenprodd. sind hierbei die Verbb. VIII. u. IX. anzunehmen. Bei Abwesenheit von CO_2 erfolgt die Umsetzung der Formyl-

VII. 

VIII. 

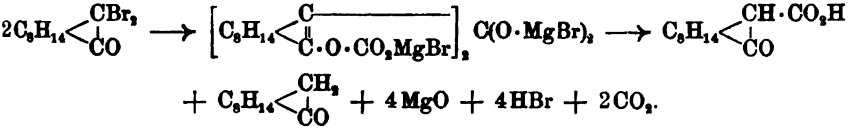
IX. 

verb. mit Mg viel langsamer, und auch die Bromverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2401) reagiert viel schwerer als das Jodderivat. — Aller Wahrscheinlichkeit nach, ist auch die im Vergleich zum Acetylbromid und -chlorid energischere acetylierende Wirkung des Äthylacetats, die bei den Verss. sub III. und IV. zutage trat, auf einen ähnlichen katalytischen Einfluſs zurückzuführen, wie ihn auch die Kohlensäure ausübt; d. h. die Umsetzung von Bromkampfocarbonsäureester mit Mg + $CH_3 \cdot COOR$ vollzieht sich nach folgendem Schema:



Da der Oxymethylenkampfer durch Halogen ketisiert wird unter B. von Halogenformylkampfern, und andererseits diese letzteren bei der GRIGNARDschen Rk. unter Rückbildung von Oxymethylenkampfer wieder enolisiert werden, so kann man die Tautomerisation nach den beiden entgegengesetzten Richtungen leicht ausführen. Hierzu kommt noch, daſs man in den Halogenformylkampfern durch Alkalien das Formyl, durch die GRIGNARDsche Rk. dagegen das Halogen bequem eliminieren kann.

VI. *Carboxylierung des Dibrom- u. Dijodkampfers; neue Synthesen der Kampfocarbonsäure.* Bei der Darst. dieser S. aus Bromkampfer, Mg und CO_2 (ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 208; C. **1903**. 1. 515; BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 668; C. **1903**. I. 771; MALMGREN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2608; C. **1903**. II. 624) läſst sich das Mg nicht durch Zink ersetzen. Dagegen bildet sich die gleiche S., wenn man *o,o-Dibromkampfer* (F. 61°) oder *o,o-Dijodkampfer* (dem Jodoform täuschend ähnliche, jedoch geruchlose Blättchen; F. 108°) in äth. Lsg. mit Mg + CO_2 behandelt. Die Ausbeute beträgt hierbei jedoch nur 46, bezw. 28% der Theorie, weil gleichzeitig, neben noch anderen Prodd., viel *Kampfer* entsteht:



VII. (*Nachtrag*): *Verhalten des Äthylacetessigesters gegen Alkalien u. Vergleichung mit Kampfocarbonsäuremethylester.* Wie Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3512, Anm.; C. **1903**. I. 81) gezeigt hat, ist der Kampfocarbonsäuremethylester in der molaren Menge n. KOH glatt l., läſst sich dieser Lsg. aber durch Ä., Lg. und andere Solvenzien wieder vollständig entziehen; ganz anders verhält sich hierbei der Acetessigester und, wie Vf. früher annahm, auch der Äthylacetessigester. Letztere Annahme ist jedoch irrtümlich u. erklärt sich nur dadurch, daſs der äthylierte Ester unter den Versuchsbedingungen gröſstenteils verseift wurde. In eiskalter 2%iger NaOH (mol. Menge) ist der Äthylacetessigester noch ziemlich unzers. l., da man bei sofortigem Ausäthern 70% desselben zurückgewinnen kann. In der gleichen, jedoch 20° w. Lauge wurden dagegen schon innerhalb 15 Min. 75—78% Ester verseift. Bei Verwendung der doppelten Menge Ätzlauge wurden in 3 Min. 70%, in 12 Min. sogar 92% des Esters verseift. — Der Äthylacetessigester ist mithin, gleich den Kampfocarbonsäureestern, weit schwächer sauer als Acetessigester; andererseits steht der Diäthylacetessigester den Alkylkampfocarbonsäureestern durch seine neu-

trale Rk., die Alkaliunlöslichkeit, den Mangel einer $FeCl_3$-Rk. u. die grofse Widerstandsfähigkeit gegenüber Verseifungsmitteln nahe.

VIII. *Rückblick.* Die vom Vf. in den beiden letzten Jahren publizierten Studien über die Kampfocarbonsäure haben die eminente Tendenz des Kampfers (X.) zur Enolisation unter B. des Kampfenols (XI.) aufs neue erwiesen. — Die Monoalkylderivate sind, wie der Kampfer selbst, noch echte Ketone (XII.); auch die (in reiner

X. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix}$ XI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\\|\\C\cdot OH\end{matrix}$ XII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot R\\|\\CO\end{matrix}$ XIII. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot R\\|\\CO\end{matrix}$

Form noch nicht bekannten) o,o-Dialkylkampfer dürften, ebenso wie die Alkylenkampfer (XIII.) HALLERS, nur in der Ketoform bestehen. — Die Kampfocarbonsäure zeigt dagegen schon „Proteusnatur": In nicht dissociierenden Solvenzien ist sie bimolar und Ketoverb., in dissociierenden Medien jedoch monomolar und Enol. Analog verhalten sich ihre Ester, die aber stets monomolar sind. — In den o-Alkylkampfocarbonsäureestern ist die Enolisationstendenz zurückgedrängt: die Produkte sind Ketoverbb. — Dagegen ist die Neigung zur Enolisation beim HALLERschen Cyankampfer wiederum gröfser als bei der Kampfocarbonsäure und ihren Estern, offenbar infolge des stärker negativierenden Einflusses der Cyangruppe. — Auch die alkylierten Cyankampfer treten in beiden tautomeren Formen auf. — Die Einführung anderer Acyle in die Methylengruppe des Kampfers und seiner o-Carbonsäure steigert die Enolisationstendenz ebenfalls sehr wesentlich. — o,o-Diacylkampfer sind nur sehr schwer, und zwar ausschliefslich nach der GRIGNARDschen Rk. (vgl. weiter oben), zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4272—94. 29/12. [3/12.] 1903. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Otto Fischer u. **Georg Schmidt**, *Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe.* Wie MIOLATI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1696, gezeigt hat, besitzt das Leukanilin ebenso wie das Rosanilin die Fähigkeit, 4 Mol. HCl zu binden; die Carbinolgruppe des Rosanilins steht also mit dieser Fähigkeit in keinem Kausalzusammenhang. Die Vff. bestätigen die Angabe MIOLATIS und teilen die Beobachtung mit, dafs in ähnlicher Weise das *Tetramethyldiaminotriphenylmethan*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_5$, 3 Moleküle HCl, das *Hexamethyltriaminotriphenylmethan*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3CH$, 4 Mol. HCl zu binden vermag.

Die Vff. haben ferner die Frage, ob bei der Salzbildung des Pararosanilins im Sinne der Theorie von E. u. O. FISCHER stets das Carbinolhydroxyl austritt, genauer geprüft. Jodhydrat, Nitrat u. Quecksilberchloriddoppelsalz können schon durch Umkristallisieren aus A. sauerstofffrei erhalten werden, Hydrobromid und Sulfat enthalten Kristallwasser, welches aber bei 120—130° ausgetrieben wird. *Jodhydrat*, $C_{19}H_{18}N_3J$, Nadeln aus 25%ig. A. *Bromhydrat*, $C_{19}H_{18}N_3Br + 3H_2O$, grüne Nadeln aus verd. A. *Sulfat*, $C_{38}H_{66}N_6SO_4 + 3H_2O$, dunkelgrüne Nadeln aus h. W. *Nitrat*, $C_{19}H_{18}N_4O_3$, dunkelgrüne Nadeln aus h. W. *Quecksilberchloriddoppelsals*, $C_{19}H_{18}N_3Cl_3Hg$, braune Nadeln aus verd. A. Das *fluorwasserstoffsaure Salz* des Pararosanilins bildet grüne Nadeln, die in reinem W. ll. sind; das *ferrocyanwasserstoffsaure Sals* kristallisiert aus verd. A. in hellgrünen Nadeln; es ist in W. wl. *Weinsaures* u. *bernsteinsaures Pararosanilin* kristallisieren ebenfalls in grünen Nadeln.

Triacetylparaleukanilin, $C_{25}H_{25}O_3N_3$, stellten die Vff. durch Erhitzen von Paraleukanilin (F. 207—208°) mit Essigsäureanhydrid unter Druck auf 150—160° dar. Geht man vom Pararosanilin aus, so löst man 4 g in ca. 25 g Eg., fügt unter Kochen Zinkstaub hinzu, gibt nach eingetretener Entfärbung 30 g Essigsäureanhydrid hinzu und erhitzt unter Druck 3—4 Stunden auf 150—160°. Man dest. alsdann die Essigsäure gröfstenteils ab, verrührt den Rückstand mit Eiswasser und

kristallisiert dann aus Eg. und darauf aus A. um. Man erhält so schwach rötliche Blättchen, F. 200—201°. Schüttelt man die Lsg. von 1 Tl. Triacetylparaleukanilin in 6 Tln. Eg. einige Stunden mit Bleisuperoxyd (in geringem Überschufs), so erhält man *Triacetylpararosanilin*, $C_{25}H_{25}O_4N_3$. Fast farblose Nadeln aus Aceton + Ä., F. 192°; beim Kochen dieser Verbindung mit alkoh. Mineralsäuren entstehen Parafuchsinsalze.

Die Oxydation von Triphenylmethanen zu den entsprechenden Carbinolen in alkal. Lsg. durch Sauerstoff führt man zweckmäfsig folgendermafsen aus: Man löst z. B. *Trinitrotriphenylmethan* in einer Mischung von 20 Tln. A. und 40 Tln. Bzl., fügt etwas mehr als 1 Mol. alkoh. Natron hinzu und leitet Luft ein; nachdem die Lsg. gelb geworden, wiederholt man den Alkalizusatz und das Lufteinleiten, bis ein erneuter Zusatz von Alkali keine Blaufärbung mehr bewirkt; dann entfernt man Bzl. und A. durch Dampf und kristallisiert den Rückstand aus Bzl. Man erhält das *Trinitrotriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{13}O_7N_3$, in farblosen Kristallen mit $^1/_2$ Mol. Bzl., F. 188—189°. In ähnlicher Weise wurde das p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan in die Carbinolbase übergeführt.

Zur Prüfung der von A. Green, Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 413; C. **1902**. II. 684, gegebenen Erklärung, wonach die verschiedene Wirkung von A. gegenüber W. auf eine stark saure *Fuchsinlsg.* auf die schwach basischen Eigenschaften des A. zurückzuführen ist, hat O. Fischer eine Reihe anderer organischer Substanzen mit basischem Sauerstoff auf die vollkommen entfärbten sauren Lsgg. von Fuchsin etc. in HCl einwirken lassen. Während Aceton wie A. wirkt, haben Ä., Dimethylpyron nur sehr schwache, Glykol, Glycerin gar keine Wirkung. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 1—4. 1/1. Erlangen. Univ.-Lab.) Prager.

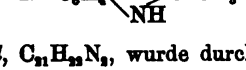
Joh. Möller, *Elektrochemische Reduktion einiger Nitrokörper der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe.* Vf. hat seine Verss. in der Anthracenreihe (s. Z. f. Elektrochemie **7**. 741. 797; C. **1901**. II. 307. 640, sowie Elektrochem. Ztschr. **8**. 239; C. **1902**. I. 795) weiter fortgesetzt und auf einige Nitroderivate anderer KW-stoffe mit kondensierten C-Kernen ausgedehnt. Die Reduktion wurde in saurer Lsg. ausgeführt, u. zwar zumeist in eisessig-schwefelsaurer Lsg., mit Verwendung von Pb-Kathoden nach Tafel. — 1. Reduktion von *1,5-* und *1,8-Dinitronaphtalin.* (Darst. der Verb., um Mononitroverbb. auszuschliefsen: 100 g Naphtalin mit 2- bis 3facher Menge HNO_3 — D. 1,3—1,4 — übergossen, dann mit 150 g konz. H_2SO_4 versetzt; Kochen bis zum Verschwinden der roten Dämpfe; mit W. gewaschen u. mit Aceton ausgekocht. Aus dem Extrakt durch Einengen die 1,8-Verb. gewonnen, die aus Aceton umkristallisiert wird, F. 170°; der Rückstand enthält die 1,5-Verb., aus Eg. kristallisiert, F. 214°.) Nitronaphtylamine konnten nicht erhalten werden, dagegen beide *Naphtylendiamine.* Versuchsbedingungen: Kathodenfl. 2 g Dinitronaphtalin in 270 ccm Eg. + 10 ccm konz. H_2SO_4; Anodenfl.: 170 ccm W. + 6 ccm konz. H_2SO_4; Kathode Bleicylinder (1,6 qdm), Anode (in Tonzelle) Pt-Blech; 80 bis 90°, 4 Volt, 2 Amp., 30 Minuten. Bei der 1,5 Verb. färbt sich die Kathodenflüssigkeit tiefblau; nach der Elektrolyse der gröfste Teil des Eg. abdestilliert, der Rest mit W. verd., mit Na_2CO_3 neutralisiert, Flocken abgesaugt, aus h. W. u. dann Ä. kristallisiert; reines 1,5-Naphtylendiamin, F. 189—190°; ähnlich die 1,8-Verb., F. 66 bis 67°. — Tetrahydronaphtylendiamine konnten nicht erhalten werden. —

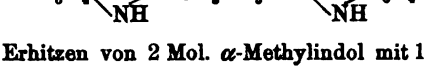
2. Reduktion des *1,5-Dinitroanthrachinons.* Diamin erhältlich, nicht aber Zwischenstufen, die auf rein chemischem Wege dargestellt werden können. (Nitroamidoanthrachinon, Nitrohydroxylaminanthrachinon, Dihydroxylaminanthrachinon.) — 3. Reduktion von *2-Nitrophenanthrenchinon* (nach dem Verf. von Werner hergestellt) Nitrophenanthrenhydrochinon und Amidohydrochinon wurden nicht erhalten, dagegen das *2-Amidophenanthrenchinon.* Versuchsbedingungen wie oben

bei den Naphtylendiaminen: 3,8 Volt, 1,6 Amp., 20 Minuten. Die Kathodenflüssigkeit färbt sich dunkelbraun; nach Beendigung ein Teil des Eg. abdestilliert, der Rest in W. gegossen; dunkelviolette Flocken abgesaugt, aus A. kristallisiert, F. über 320°. — 4. Reduktion von *2,7-Dinitrophenanthrenchinon* (Darst. nach SCHMIDT). Dinitrophenanthrenhydrochinon und Diamidophenanthrenhydrochinon waren nicht erhältlich, dagegen das *2,7-Diamidophenanthrenchinon*. Versuchsbedingungen wie oben; 90—95°; 65,4 Amp.-Minuten. Ein Teil des Eg. abdestilliert, mit W. verd., Flocken gewaschen u. aus A. umkristallisiert, Nadeln, F. über 315°. — Allgemein geht aus den Verss. hervor, daſs eine partielle Reduktion der Nitropruppen nicht eintritt, u. auch eine Reduktion der Carbonylgruppen nicht ohne weiteres erfolgt; aus den Dinitroverbb. wurden nur Diamine erhalten. (Elektrochem. Ztschr. **10**. 199—202. 222—26. Dez. 1903 und Jan. 1904.) MITTASCH.

Emil Votoček und **R. Vondráček**, *Über die Zuckerkomponenten des Solanins und Convallamarins*. Nach ZEISEL und WITTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3554; C. **1903**. II. 1376) entsteht bei der Hydrolyse des Solanins, neben Glucose und Rhamnose, noch ein drittes Kohlehydrat. Letzteres haben die Vff. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **27**. 257. 333; C. **1903**. I. 884. 1035) in Form des bei 187° schm. Methylphenylhydrazons schon in ihren Arbeiten über „die Zuckerkomponenten des Jalapins und anderer Pflanzenglucoside" beschrieben u. inzwischen als *d-Galaktose* erkannt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4372—73. 29/12. [10/12.] 1903. Prag. Chem. Lab. d. böhm.-techn. Hochschule.) STELZNER.

Carl Renz u. **K. Loew**, *Über α-Methylindol*. Wie schon E. FISCHER (LIEBIGS Ann. **242**. 373; vgl. auch M. FREUND u. LEBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 306; C. **1903**. I. 588) gezeigt hat, läſst sich *α-Methylindol* (*Methylketol*; I.) mit Aldehyden (½ Mol.) kondensieren, wobei *Alkylidenbismethylketole* (II.) entstehen, welche von Oxydationsmitteln, unter B. von Analogen des Dimethylrosindols (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 815), schön rot bis violett gefärbt werden. — *Propylidenbismethyl-*

I. 

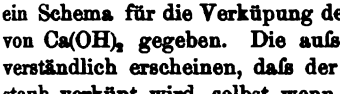
II. 

ketol, $C_{21}H_{22}N_2$, wurde durch 5-stünd. Erhitzen von 2 Mol. α-Methylindol mit 1 Mol. Propionaldehyd auf 100° gewonnen. Prismen aus A.; F. 180°; l. in Aceton, Chlf., Ä., Eg.; unl. in W.; wird — wie auch die folgenden Verbb. — von SS., selbst H_2PtCl_6, sofort zers. — *Isobutylidenbismethylketol*, $C_{22}H_{24}N_2$, entsteht durch 6-stünd. Erhitzen von α-Methylindol mit Isobutyraldehyd auf 100°; prismatische Tafeln aus Aceton; F. 207°; wl. in A., Ä., leichter in Bzl.; unl. in W. — Aus Furfurol bildet sich analog das *Furfurylidenbismethylketol*, $C_{22}H_{20}ON_2$; kleine Prismen aus A.; F. 220°; wl. in Ä., Chlf.; unl. in W. — *p-Toluylidenbismethylketol*, $C_{26}H_{24}N_2$; aus Methylketol, p-Toluylaldehyd und etwas $ZnCl_2$ durch 6-stünd. Erhitzen auf 120 bis 130° bereitet; hellgelbe, tetragonale Prismen aus A.; F. 217—218°; ll. in Aceton, Bzl.; wl. in Ä., Chlf.; unl. in W. — *o-Nitrobenzalbismethylketol*, $C_{25}H_{21}O_2N_3$. B. durch 5-stünd. Erhitzen von α-Methylindol, o-Nitrobenzaldehyd u. wenig $ZnCl_2$ auf 130—140°; gelbe, prismatische Blättchen aus Aceton + W.; F. 230°; wl. in A., Ä.; unl. in W. — Die entsprechende *p-Verbindung* bildet gelbe, bei 233° schm. Kriställchen. — *o-Oxybenzalbismethylketol*, $C_{25}H_{22}ON_2$, aus Salicylaldehyd bei 130 bis 140°; tafelförmige Kristalle aus Aceton + W.; F. 230—231°; wl. in A., Ä.; l. in Chlf., Eg.; unl. in W. — *p-Methoxybenzalbismethylketol*, $C_{26}H_{24}ON_2$, aus Anisaldehyd bei 126—130°; Nadeln aus A.; F. 111—112°; ll. in Aceton. — *Cinnamylidenbismethylketol*, $C_{27}H_{24}N_2$, aus Zimtaldehyd (6 Stdn. auf 110° erhitzt); Kristalle aus viel

A.; F. 206°; ll. in Aceton, schwerer in Bzl., fast unl. in Ä. — *Cuminylidenbismethylketol*, $C_{26}H_{26}N_2$, aus p-Isopropylbenzaldehyd; Kristalle aus A.; F. 218—219°; ll. in Aceton. — *Piperonylidenbismethylketol*, $C_{26}H_{22}O_2N_2$, aus Piperonal durch 5-stünd. Erhitzen auf 100°; Blättchen aus Aceton + W.; F. 213°; ll. in Bzl., Chlf.; wl. in A., Ä.; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4326—30. 29/12. [9/12.] 1903. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Binz und **A. Walter**, *Zur Kenntnis der Indigoreduktion*. Vff. haben S. 101 ein Schema für die Verküpung des Indigos in der Zink-Kalk-Küpe durch Anlagerung von $Ca(OH)_2$ gegeben. Die aufserordentliche Kleinheit der Indigoteilchen läfst es verständlich erscheinen, dafs der Farbstoff im Verlaufe weniger Stunden von Zinkstaub verküpt wird, selbst wenn von jedem Partikel aus nur Spuren in Rk. treten. Vff. geben nunmehr 2 Mikrophotographien von Indigopaste und Indigopulver in 800facher Vergröfserung. (Z. f. angew. Ch. **17**. 40—41. 8/1.) WOY.

H. Bechhold, *Ein Kondensationsprodukt von Indoxylsäure und Nitrosoantipyrin*. Nitrosoantipyrin und Indoxylsäure reagieren in alkoh. Lsg., wie Vf. gefunden hat, unter B. einer bronzeartigen, kristallinischen Verb., die durch verd. H_2SO_4 in Isatin u. Aminoantipyrin gespalten wird. Das schwach basische Eigenschaften besitzende Kondensationsprod. ist als *α-[1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-(5)-yl-(4)]-imid des Isatins* von nebenstehender Formel aufzufassen.



Experimenteller Teil. Nitrosoantipyrin u. Indoxylsäure wurden in alkoh. Lsg. 10 Min. auf dem Wasserbade gekocht; nach dem Filtrieren der Fl. und Auslaugen der auf dem Filter zurückbleibenden M. mit A. gewinnt man das aus der alkoh. Lsg. in Kristallen sich abscheidende α-[1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-(5)-yl-(7)]-imid des Isatins, $C_{19}H_{16}O_2N_4$. Braune, metallisch glänzende Kristalle vom F. 269° unter Zers.; sublimiert unter teilweiser Zers.; zll. in h. A. u. Chlf., wl. in Ä., Bzl. und Toluol, unl. in W.; die Lsgg. färben Wolle und Seide braun. Pikrat, $C_{25}H_{19}O_9N_7$, braune Kristalle vom F. 174—176° unter Zers. Mit HCl entsteht keine salzartige Verbindung.

Die Spaltung wurde durch Erwärmen mit 10%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade ausgeführt; es entstand dabei Isatin (F. 200°) und *Aminoantipyrin*, identisch mit dem von KNORR u. STOLZ (LIEBIGS Ann. **293**. 56) erhaltenen Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4131—34. 12/12. [23/11.] 1903. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. exper. Therapie.) HÖNIGSBERGER.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die Abgabe von Wasserdampf durch die Pflanzen und über das freiwillige Trocknen derselben*. Vf. hat das Verdorren der Pflanzen an Exemplaren der Gattung Festuca studiert, indem er einmal die oberirdischen grünen Teile und die Wurzeln getrennt, dann die ganze Pflanze u. endlich solche Pflanzen, deren Wurzeln noch mit Erde bedeckt waren, bei gewöhnlicher Temperatur trocken werden liefs. Die Resultate seiner Verss. lassen sich kurz wie folgt wiedergeben. Der Wasserverlust und das Vertrocknen der untersuchten Pflanzen geht bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Tagen vor sich und strebt einer Grenze zu. Dieser Prozefs vollzieht sich nach einem Gesetze der Proportionalität, welches der in jedem Augenblick in der Pflanze zurückbleibenden, abgebbaren Wassermenge unterliegt. Ein anderer Teil des W. wird scheinbar von der Pflanze bei gewöhnlicher Temperatur festgehalten und unter den hier gewählten Zeitver-

hältnissen erst bei höherer Temperatur (110°) ausgetrieben. Das von der Pflanze bei gewöhnlicherer Temperatur abgegebenene W. kann von ihr durch einfache Berührung mit einer mit Wasserdampf nicht gesättigten Atmosphäre nicht wieder aufgenommen werden. Wenn indessen der Wasserverlust noch kein zu grofser ist, und das Trocknen nicht zu lange gedauert hat, so besitzt die Pflanze noch die Fähigkeit, das verlorene W. durch künstliche oder natürliche Bewässerung wieder aufzunehmen, d. h. also unter Bedingungen, wo flüssiges oder sich bei der Berührung mit der Pflanze verflüssigendes W. (Tau) vorhanden ist. Die Umkehrbarkeit des Hydratationszustandes bei der zu vertrocknen beginnenden und der gesunden Pflanze wird nicht einzig und allein durch ein einfaches Gewichtsverhältnis bestimmt, sondern sie hängt von der physiologischen Konstitution u. den komplexen Rkk. ab, welche sich zwischen den die Gewebe der Pflanzen bildenden Substanzen abspielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 16—29. [4/1.*].) DÜSTERBEHN.

E. Fleurent, *Über die Beziehung, welche zwischen dem Gluten- und dem Gesamtstickstoffgehalt der verschiedenen Getreidearten existiert.* Die vom Vf. ausgeführten Bestst. des Gluten- und Gesamt-N-Gehalts verschiedener Arten von französischem und ausländischem Getreide zeigen, dafs Getreide von gleichem Gesamt-N-Gehalt einen verschiedenen Glutengehalt besitzen kann u. umgekehrt. Diese Schwankungen sind zum gröfsten Teil auf den Unterschied zurückzuführen, welchen die verschiedenen Getreidespielarten in dem Verhältnis zwischen Hülle und Keim zeigen. Dieser Unterschied nimmt ab, wenn das Korn über 10% Gluten enthält. — Der Glutenreichtum ist vor allem eine Frage der Spielart. Für eine Getreideunters., welche sowohl für die Bäckerei, als auch für die Landwirtschaft nutzbringend sein soll, reicht die Best. des Gesamt-N nicht aus; letztere mufs durch eine Glutenbest. ersetzt werden, denn der Glutengehalt bestimmt den Wert der Mühlenfabrikate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1313—15. [28/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

E. M. Holmes, *Über Guadeloupejaborandiblätter.* Infolge mannigfacher Widersprüche betreffs des Alkaloidgehaltes dieser Droge hat Vf. **A. J. Cownley** veranlafst, erneute Verss. anzustellen. Dieser fand in den Guadeloupejaborandiblättern 0,6% Alkaloid, welches ungefähr 50% kristallinisches Nitrat vom F. 155° liefert. Da nach den Unterss. JOWETTs reines Pilocarpinnitrat bei 178° schm. und wasserfreies Isopilocarpinnitrat bei 159°, so ist anzunehmen, dafs obiges Nitrat gröfsere Mengen des Isopilocarpinnitrats oder anderer Alkaloidnitrate enthält. — MARSHALL hat festgestellt, dafs die physiologische Wirkung des Isopilocarpins nur $^1/_8$—$^1/_{10}$ der Stärke des Pilocarpins gleichkommt. Weitere Verss. mit der Droge in physiologischer Hinsicht sind daher notwendig, bevor die Blätter der Guadeloupejaborandi zur Darst. von Pilocarpinnitrat verwendet werden können. Bisher wird das Nitrat hauptsächlich aus den Blättern von Pilocarpus microphyllus gewonnen. Die widersprechenden Angaben über den Alkaloidgehalt der Guadeloupejaborandiblätter sind wahrscheinlich auf die in verschiedenen Jahreszeiten erfolgten Ernten der Droge zurückzuführen. (Pharmaceutical Journal [4] **18**. 54. 16/1.) VOLLAND.

Amar, *Über die Rolle des Calciumoxalats in der Ernährung der Pflanzen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 901; C. **1903**. I. 1090). Um Aufschlufs über den Nutzen und den Zweck der Oxalatkristalle zu erhalten, hat Vf. Pflanzen aus verschiedenen Familien (Buchweizen, Ricinus, Lychnis dioica, L. Githago, Ficus carica und Begonie) in einer Nährlsg., die Calciumnitrat in wachsenden Mengen (von 0,01—0,5 g pro l) enthielt, kultiviert. Assimilationsbestst. ergaben, dafs ein Minimum an Kalk für eine ausreichende physiologische Tätigkeit (wenigstens bei den untersuchten Pflanzen) durchaus notwendig ist, u. zwar wechselt dieses Minimum

mit der Pflanzenart. Die Assimilationsintensität war bis zu einer bestimmten Grenze um so größer, je höher der Kalkgehalt der Nährlsg. war. Von diesem Punkte ab blieb die Assimilation bei weiter steigendem Kalkgehalt ziemlich konstant. Die histologische Unters. der Pflanzen ließ erkennen, daß die Oxalatkristalle erst in den Blättern derjenigen Pflanzen auftreten, bei denen die Nährlsg. einen bestimmten Kalkgehalt erreicht hat. Während die Assimilationsenergie von einem bestimmten Kalkgehalt der Nährlsg. an ziemlich konstant bleibt, nimmt die Zahl der Oxalatkristalle unbegrenzt zu. — Der für den Aufbau und die physiologische Tätigkeit der Pflanzen notwendige Kalk wird also bis zu einer gewissen, mit der Pflanzenart wechselnden Menge vollkommen assimiliert. Die diese Grenze übersteigende Kalkmenge wird in Form von Oxalatkristallen als unnütz ausgeschieden. Die B. der Oxalatkristalle hat, wie es scheint, mehr den Zweck, den überflüssigen Kalk, als die Oxalsäure fortzuschaffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1301—3. [28/12.* 1903.].) DÜSTERBEHN.

G. André, *Über die Entwicklung der einjährigen Fettpflanzen; Studie über die Mineralbasen.* Vf. hat den Kali- und Kalkgehalt von Mesembrianthemum cristallinum, M. tricolor und Sedum azureum in verschiedenen Entwicklungsstadien dieser Pflanzen bestimmt. Der Aschengehalt der beiden Mesembrianthemen betrug, auf Trockengewicht berechnet, 30—34%; hiervon entfiel zu einer gewissen Zeit auf den K_2O-Gehalt bei M. cristallinum die Hälfte, bei M. tricolor ein Drittel. Das Ansteigen des Kaligehalts setzte sich selbst während der Fruchtreife fort. Eine kleine Menge des Kalis war als Nitrat vorhanden. Der Kalkgehalt schwankte bei M. cristallinum zwischen $^1/_8$ u. $^1/_{12}$, bei M. tricolor zwischen $^1/_4$ u. $^1/_5$ des Kaligehalts, während bei Sedum, dessen Aschengehalt nur halb so groß wie derjenige der Mesembrianthemen war, der Kalkgehalt den Kaligehalt um rund 25—50% überstieg. Der Wassergehalt der genannten 3 Pflanzen war ziemlich der gleiche. Auch der Kalkgehalt stieg noch während der Fruchtreife, bei M. cristallinum indessen weniger, wie bei den anderen Pflanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1272—74. [28/12.* 1903].) DÜSTERBEHN.

Johann Lewinski, *Beobachtungen über den Gehalt des Blutplasmas an Serumalbumin, Serumglobulin und Fibrinogen.* Das Blut wurde in so viel einer konz. Lsg. von oxalsaurem Kalium aufgefangen, daß der Gehalt des Blutes an diesem Salze schließlich 0,2% betrug. Zur Best. des Fibrinogens wurden 10—15 ccm des Oxalatplasmas mit 15—25 ccm einer gesättigten NaCl-Lsg. versetzt. Der Nd. wird nach einigen Stdn. auf einem aschefreien Filter gesammelt, mit NaCl-Lsg. (15 Tle. gesättigter NaCl-Lsg. + 25 Teile dest. W.) ausgewaschen und sein N-Gehalt nach KJELDAHL bestimmt. Die Menge des Serumglobulins wurde nach der Methode von HAMMARSTEN ermittelt u. das Serumalbumin aus der Differenz zwischen Gesamt-N des Plasmas und dem N-Gehalt des Globulinnd. berechnet. Zur Unters. gelangte das Blut von 2 gesunden Männern, 2 nichtschwangeren Frauen, 4 gesunden Schwangeren, 4 eklamptischen Schwangeren und einer urämischen Frau. Der Gehalt an Gesamteiweiß schwankte von 6,32—8,26 g pro 100 ccm Blutplasma, der Gehalt an Albumin von 3,33—4,62 g, der an Serumglobulin von 1,85 (Eklampsie) — 3,81 g und der an Fibrinogen von 0,26 g (Urämie) — 0,58 g. Das Fibrinogen macht demnach immer nur einen kleinen Bruchteil des Gesamteiweißes aus. Das Verhältnis von Serumalbumin zum Serumglobulin war mit Ausnahme eines Falles stets größer wie 1, und schwankte von 1,39—2,13. Während der Schwangerschaft findet eine Zunahme des Gesamteiweißes nicht statt, ebenso wenig ist eine Änderung im Verhältnis von Serumalbumin zum Serumglobulin wahrzunehmen. Die Menge an Fibrinogen (0,45%) dagegen scheint gegenüber der gesunden Frauen mit 0,31%

um ein geringes vermehrt zu sein. Eine weitere Steigerung erfährt der Gehalt an Fibrinogen bei der Eklampsie (0,53%), während hier umgekehrt der Gehalt an Gesamteiweifs etwas geringer ist als bei normalen Schwangeren. — Die Unters. des Blutes von Tieren gab folgende Durchschnittswerte für 100 ccm Plasma; die beim Menschen erhaltenen Zahlen sind in die Tabelle mit aufgenommen:

	Gesamteiweifs	Albumin	Serumglobulin	Fibrinogen
Hund	6,03 g	3,17 g	2,26 g	0,60 g
Mensch	7,26 g	4,01 g	2,83 g	0,42 g
Schaf	7,29 g	3,83 g	3,— g	0,46 g
Pferd	8,04 g	2,80 g	4,79 g	0,45 g
Schwein	8,05 g	4,42 g	2,98 g	0,65 g

Die Schwankungen um die Mittelwerte sind bei den einzelnen Tieren sehr verschieden: auffallend gering beim Schaf, etwas gröfser beim Schwein, noch gröfser bei Pferd u. Mensch u. besonders grofs beim Hund. Auch der Gehalt an Albumin u. Serumglobulin, sowie das Verhältnis der beiden Eiweifskörper zu einander wechselt mit der Tiergattung. Das Verhältnis von Serumalbumin zu Globulin ist beim Menschen 1,51, beim Schaf 1,28, beim Pferd 0,58, beim Schwein 1,49, beim Hund 1,50, also nur in einem Falle (beim Pferde) kleiner wie 1. Das Blut einer jeden Tierart ist demnach durch die Mengenverhältnisse seiner Eiweifsstoffe charakterisiert. Die an Hunden ausgeführten Verss., welche feststellen sollten, ob Hunger und Ernährung einen Einfluſs auf Gesamtmenge der Eiweifskörper des Plasmas und deren gegenseitiges Verhältnis haben, führten zu dem Ergebnis, dafs die Menge des Serumglobulins im Hungerzustande vermehrt ist, dafs im übrigen aber beim Übergange vom Hunger- in den Ernährungszustand in Bezug auf den Gehalt an Gesamteiweifs und die Menge des Serumalbumins und Fibrinogens keine gleichförmigen Änderungen eintreten. (PFLÜGERs Arch. **100**. 611—33. 28/12. 1903. Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst. und der kgl. Frauenklinik.) KRÜGER.

Z. Gatin-Gruzewska, *Präsipitationserscheinungen des reinen Glykogens. Vorläufige Mitteilung.* Aus Pferdemuskel, im wesentlichen nach der PFLÜGERschen Methode, hergestelltes reines Glykogen wird aus wss. Leg. durch A. in kleinen, runden Kügelchen und Stäbchen gefällt. (PFLÜGERs Arch. **100**. 634—35. 28/12. 1903. Bonn. Physiol. Lab.) KRÜGER.

L. Maquenne, *Über die Rückbildung des Stärkekleisters.* Im Anschluſs an eine Mitteilung von BOIDIN (S. 196) berichtet Vf. über seine Verss. über den Einfluſs der Alkalien auf die Rückbildung des Stärkekleisters. Er fand, dafs ein Zusatz wachsender Mengen von KOH zu einem durch Erhitzen von Stärke mit W. auf 120° bereiteten, 5%ig. Kleister die Rückbildung bei gewöhnlicher Temperatur zuerst begünstigt, dann verzögert und endlich völlig verhindert. — Die Rückbildung eines Kleisters, der mit reinem W. hergestellt, nur die in der Stärke selbst vorhandenen und aus dem Glase stammenden Mineralstoffe enthält, ist ein in hohem Grade progressiver Vorgang, durch welchen der Kleister in eine Form zurückzukehren sucht, die der in der rohen Stärke vorliegenden nahe kommt. Zwischen dem Anfangs- u. Endzustand des Kleisters liegen wahrscheinlich sehr viele Zwischenstufen, die aufeinander folgen. Das erste Stadium der Rückbildung wird durch eine Koagulierung dargestellt, nämlich durch den Übergang der anfangs durchsichtigen Fl. in eine trübe, mit Körnern durchsetzte Gallerte, welche dem gewöhnlichen Kleister gleicht und wie dieser in Malzauszug in der Kälte fast völlig l. ist. Der

Endzustand, der erst mit der Zeit erreicht wird, aber in einem 5%ig. Kartoffelstärkekleister bereits nach einstündiger Aufbewahrung in Eis enthalten ist, ist die *Amylocellulose*. Der Gehalt des Kleisters an letzterer hängt von der Zeit, der Temperatur u. der chemischen Zus. der Fl. ab. — Der flüssige Stärkekleister muſs also als ein Kolloid betrachtet werden. Es ist nicht unmöglich, daſs ein von allen fremden Substanzen freier Stärkekleister unbegrenzt lange unverändert bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1266—68. [28/12.* 1903].) DÜSTERBEHN.

L. Maquenne, A. Fernbach u. **J. Wolff**, *Rückbildung und Koagulierung der Stärke*. Vff. haben untersucht, ob bei der raschen Koagulierung des Kleisters durch die *Amylokoagulase* (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 718; C. **1903**. I. 1451) auch eine Rückbildung zur Amylozellulose (S. 16) eintritt, wie sie sich auch unter dem Einfluſs der Zeit vollzieht. Zum *Nachweis der Amylocellulose* wurde ihre Eigenschaft, durch Auflösen in Ätzalkalien wieder in einen durch Jod sich bläuenden Körper überzugehen, benutzt. Man verzuckert zu diesem Zweck den betreffenden Kleister völlig durch überschüssigen Malzauszug, versetzt 10 ccm der mit Jod nicht mehr reagierenden Fl. mit 20—25 Tropfen konz. Kalilauge (D. 1,4), übersättigt nach einigen Augenblicken mit verd. HCl, füllt auf 50 ccm auf und prüft mit dem Jodreagens. Eine Bläuung ist der Beweis für die Ggw. von Amylozellulose in dem fraglichen Kleister. Mit Hilfe dieser Probe lieſs sich folgendes feststellen. Absolut frischer Kleister enthält nur unbestimmbare Spuren, nach einstündiger Aufbewahrung aber schon merkliche Mengen von Amylozellulose, die mit der Zeit fortwährend zunehmen. Um also ein völlig verzuckerbares Prod. zu haben, muſs der Kleister sofort nach seiner Herst. mit Malzauszug versetzt werden. Die Amylozellulose bildet sich bei der Koagulierung des Kleisters durch die Amylokoagulase weit rascher und reichlicher, als bei der spontanen Rückbildung. Das Koagulum kann nach einer gewissen Zeit bis zur Hälfte aus Amylozellulose bestehen. — Die diastatische Koagulierung des Stärkekleisters nähert sich also durch die Natur der entstehenden Prodd. sehr der Rückbildung des Kleisters u. unterscheidet sich von letzterer durch die Schnelligkeit, mit der sie sich vollzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 49—51. [4/1.*].) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa und **F. Czerný**, *Beiträge zur Kenntnis der aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten gärungserregenden Enzyme*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4058—69. — C. **1903**. II. 797 u. **1904**. I. 48.) NEUBERG.

Carlo Foà, *Experimentelle Prüfung der Hypothesen, die aufgestellt sind, um das Hyperglobulin im Hochgebirge zu erklären*. II. Mitteilung. (Vgl. S. 196.) Zunächst weist Vf. durch Verss. die Hypothese zurück, daſs die Rückkehr zu n. Blute von einer Zerstörung der roten Blutkörperchen begleitet ist. Das Blut wird wieder n. ohne eine abnorme Zerstörung der roten Blutkörperchen. Auch die Annahme, daſs der Organismus in groſsen Höhen infolge der Verdünnung und der gröſseren Trockenheit der Luft starke Mengen Wasserdampf verliert, u. daſs darauf die gröſsere Zahl von Blutkörperchen in der Volumeneinheit zurückzuführen ist, ist unhaltbar. Denn — allerdings nicht ganz einwandfreie — Verss. ergaben, daſs ein Mensch in verd. Luft weniger Wasserdampf ausatmet als unter gewöhnlichem Druck, so daſs die Erklärung des Hyperglobulins in dieser Weise nicht angängig ist, da in keinem Falle der Organismus so viel W. im Hochgebirge verlieren kann, daſs dadurch das Auftreten des Hyperglobulins hervorgerufen wird. Die peripherische Hyperglobulie des Hochgebirges ist sicher auf eine Stockung des Blutes in den erweiterten an der Oberfläche befindlichen Gefäſsen zurückzuführen, wodurch die roten Blutkörperchen als die morphologischen schweren Elemente weniger aktiv

zirkulieren und sich in den Kapillaren niederschlagen. Vf. bespricht auch noch die anderen Erklärungsversuche, doch muſs bezüglich dieser auf das Original verwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12. 483—90. 22/11. 1903.)
ROTH-Breslau.

Leo Langstein und **Martin Mayer**, *Über das Verhalten der Eiweiſskörper des Blutplasmas bei experimentellen Infektionen.* Die Vff. zeigen, daſs Blut nicht nur morphologisch bei verschiedenen Krankheiten erhebliche Änderungen aufweist, sondern daſs sich auch solche in der quantitativen Zus. der Plasmaeiweiſskörper zu erkennen geben. Nach bekannten Methoden wurde ermittelt, daſs der Fibrinogengehalt des Plasmas normalerweise schwankt, derselbe erfährt eine starke Vermehrung unter dem Einfluſs der Streptokokken- und Pneumokokkeninfektion, während Impfung mit anderen Infektionserregern kein eindeutiges Resultat ergeben. Das Verhältnis von Globulin zu Albumin, der „Eiweiſsquotient", sinkt in der Norm beim Kaninchen nicht unter den Wert 1 : 2; bei fast sämtlichen immunisierten oder infektiös erkrankten Tieren ist eine Zunahme des Gesamtglobulins und Abnahme des Albumins von solcher Stärke zu konstatieren, daſs der Quotient unter 1 : 1 sinkt. In allen Fällen von Infektion ist der Gesamteiweiſsgehalt des Blutes erhöht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 69—82. Berlin. Lab. der hydrotherapeutischen Anstalt d. Univ.) NEUBERG.

Leo Schwarz, *Theorie der Säurebildung im Magen.* BENCE JONE hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daſs zwischen Magensaftbildung und Rk. des Harns Beziehungen bestehen, derart, daſs mit lebhafter Säurebildung im Magen Alkaleszenz des Urins parallel geht. Für diese Erscheinung sind zwei Deutungen möglich. Entweder wird NaCl in den Drüsenelementen so zerlegt, daſs Na_2CO_3 in die Blutbahn und durch die Niere in den Harn, HCl in das Magenlumen wandert. Oder das NaCl hat mit der Säuresekretion im Magen gar nichts zu tun, verdrängt aber Na_2CO_3 aus dem Blut und erzeugt so die Urinalkaleszenz (GRUBER und FALCK). Zwischen dieser „Sekretions- und Verdrängungshypothese" suchte Vf. zu entscheiden durch Überlegung, daſs, wenn die Verdrängungstheorie richtig wäre, jedes Neutralsalz, nicht allein NaCl, die Wanderung von Na_2CO_3 in den Harn zur Folge haben müſste. Durch im Chlorhunger angestellte Verss. ergab sich, daſs Chloride und Bromide, aber nicht Jodide, Nitrate, Sulfate den Urin alkalisch machen. Dieser Befund steht allein mit der Sekretionshypothese im Einklang, und Vf. ist der Meinung, daſs die Magenmucosa die ihr im Chlorhunger zuströmenden Halogenionen mit Begierde an sich reiſst und in indifferenter Form für die vom Nervensystem ausgelöste Sekretion aufspeichert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 56—68. Straſsburg i/E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

S. Tartakowsky, *Die Resorptionswege des Eisens beim Kaninchen.* (*Eine mikrochemische Studie.*) Bei den meisten, zum mikrochemischen Nachweis des Eisens in Organen benutzen Methoden verschwindet ein groſser Teil des Eisens infolge der Fixation der Präparate, so daſs der makro- und mikrochemische Befund in keinem Verhältnis zueinander stehen. Nur das Verf. von SWIRSKI, welcher die Organe in physiologischer NaCl-Lsg. + 4% Formalin fixiert, in Celloidin oder Paraffin einbettet und nun erst die Schnitte auf Eisen, hauptsächlich mit Ferrocyankalium u. HCl, behandelt, gibt bei Leber, Milz, Nieren u. Drüsen gute Resultate. Bei Magen, Drüsen u. Knochenmark verfährt Vf. folgendermaſsen: Kleine Organstücke werden für 24 Stdn. in HALLsche Fl. (95 ccm 70%ig. Spiritus + 5 ccm Schwefelammon) und auf weitere 24 Stdn. in absol. A., der mit einigen Tropfen Schwefelammon versetzt, ist, gelegt. Dann werden die Stücke leicht mit dest. W. abgewaschen, auf $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stde. in $1^1/_2$%ige Ferrocyankaliumlsg. u. weiterhin auf 5—10 Min. in 0,45%ige

HCl gelegt. Nachdem das Eisen als Berlinerblau fixiert ist, können die Organstücke in der üblichen Weise für die mikroskopische Unters. weiterverarbeitet werden. Dasselbe Verf. eignet sich auch zur Gewinnung makroskopischer Magen- und Darmpräparate. — Die zu den Verss. verwendeten Kaninchen erhielten teils normale Kost, Hafer u. Grünfutter, oder neben dieser noch Eisen (Ferrum hydrog. red.) in täglichen Dosen von 0,05—0,1 g. Auf Grund der makro- und mikrochemischen Unters. des ganzen Darmtraktus findet eine Resorption von Eisen schon im Magen statt, u. zwar wird hier, wie im Duodenum hauptsächlich, das Eisen in Form einer löslichen Verb., wahrscheinlich einer Eiweifsverb., nicht in Form von Körnchen resorbiert. Die Resorption geht weiter im Dünndarm; bei normalen Tieren ist die Eisenrk. nur im oberen Drittel des Dünndarms positiv, bei den Eisentieren erstreckt sie sich über den ganzen Dünndarm. Im Blinddarm, Processus vermiformis und Dickdarm ist bei den Eisentieren eine sehr intensive Rk. zu beobachten; bei normalen Tieren zeigt der Blinddarm eine mittelstarke, der Proc. vermif. eine schwache u. der Dickdarm fast gar keine Rk. Im Gegensatz zu den übrigen Autoren, welche in diesen Teilen des Darmes das Eisen als auf dem Ausscheidungswege begriffen betrachten, glaubt Vf. auch hier an eine Resorption des Eisens. Ausgeschieden wird das Eisen vielmehr in einer Form, in welcher es weder durch Schwefelammon, noch als Berlinerblau nachgewiesen werden kann. — Bei den normalen Kaninchen u. den mit Eisen gefütterten Tieren findet die Resorption des Eisens in derselben Weise statt; es zeigen sich nur quantitative Unterschiede in Bezug auf Stärke und Ausdehnung der Eisenrk. im Darm. Die Resorption des Eisens erfolgt auch normal in Form einfacher organischer Verbb., in denen das Eisen durch Schwefelammon etc. nachweisbar ist. Die hochmolekularen Eisenverbb. der Nahrung werden daher vor ihrer Resorption im Magen u. Darm gespalten. Häuft sich unter normalen Ernährungsbedingungen überschüssiges Eisen in den Organen an, so ist dasselbe auch mit den gewöhnlichen Reagensien nachweisbar. Sobald es aber dem Organismus an Eisen fehlt, verschwindet die Eisenrk., d. h. das Eisen wird zur B. von Hämoglobin oder Gewebseisen verwendet. (PFLÜGERs Arch. **100**. 586—610. 28/12. 1903. Kiew. Pharmak. Lab. der St Wladimir-Univ.) KRÜGER.

L. Blum, *Über das Schicksal des Cystins im Tierkörper.* Nach Verfütterung von Cystin an Hunde per os konnte Vf. dasselbe im Harn nicht wiederfinden, dagegen reichliche Mengen von Thioschwefelsäure konstatieren (vergl. den analogen Befund von J. WOHLGEMUTH, S. 198), daneben tritt stets H_2SO_4 in Form von Sulfaten auf, deren Menge gegen die Norm gesteigert ist. Bei subkutaner Verabfolgung von Cystin tritt dieses gleichfalls nicht in den Harn über, wohl aber bei intravenöser Zufuhr in periphere Körpervenen. Die Leber vermag Cystin nicht zu oxydieren, in vivo aber in noch unaufgeklärter Weise zu verändern, derart, dafs die Galle einen bleischwärzenden Schwefelbestandteil enthält. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 1—14. Strafsburg i. E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

Karl Stolte, *Über das Schicksal der Monoaminosäuren im Tierkörper nach Einführung in die Blutbahn.* Durch Best. der N-Formen im Harn hat Vf. ermittelt, dafs sich die Monoaminosäuren nach Einführung in die Blutbahn des Kaninchens verschieden verhalten. 1. Tyrosin und Phenylalanin verursachen keine erkennbare Harnstoffvermehrung. — 2. Letztere wird hervorgerufen durch Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, daneben findet sich auch der N-Gehalt der Monoaminosäurenfraktion vermehrt. — 3. Glykokoll und wahrscheinlich auch Leucin erhöhen anhaltend den Harnstoffgehalt, während eine rasch verschwindende Ausscheidung von Aminosäuren selbst daneben auftritt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 15—26. Strafsburg i. E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

Fritz Rosenfeld, *Die Indolbildung beim hungernden Kaninchen.* Auch mit der scharfen, von P. EHRLICH angegebenen Indolreaktion mit Hilfe von Dimethylaminobenzaldehyd hat Vf. in Übereinstimmung mit früheren Verss. kein Indol im Darminhalt normal ernährter wie hungernder Kaninchen nachweisen können. Selbst bei starker Indicanurie findet sich in den Fäces kein Indol, so daſs Vf. einen Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen bestreitet. Bezügl. der früher aufgestellten Behauptung, daſs Phloridzin eine durch Eiweiſszerfall bedingte Indicanurie erzeugt, weist Vf. darauf hin, daſs diese nur bei unterernährten Tieren auftritt. Durch Verss. mit stark tryptophanhaltigen Autodigestionsflüssigkeiten fand Vf., wie schon ELLINGER und GENTZEN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 171; C. **1903**. II. 387) nachgewiesen haben, seine frühere Ansicht widerlegt, daſs Skatolaminoessigsäure die Vorstufe des durch Gewebszerfall sich bildenden Indols sei. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 83—94. Berlin. Lab. der I. med. Klinik zu Berlin.) NEUBERG.

Leonhard Rogers, *Über die physiologische Wirkung und über die Gegengifte der Colubriden- und Viperidengifte.* Die Schlangengifte der Colubriden, Naia Bungarus oder Hamadriad u. Naia fasciatus, verursachen den Tod durch Lähmung des respiratorischen Centrums in derselben Weise wie das Cobragift. Das Gift der Hamadriad zeigt nur eine geringere hämolytische Wirkung. Beim Gifte der Naia fasciatus macht sich aufser der Cobrawirkung noch ein Symptonenkomplex bemerkbar, Fall des Blutdruckes u. intravaskuläre Gerinnung, welcher auf die Anwesenheit eines Viperidengiftes schliefsen läſst. CALMETTES Antivenin, welches eine zweifellos spezifische Wirkung gegen Cobravergiftung ausübt, stellt auch ein Antidot gegen die Gifte der Hamadriad u. von Enhydrina bengalensis dar. Beim Gifte der Bungarus fasciatus, welches nach dem obigen zwei verschieden wirkende Körper enthält, vermag es zwar die Wirkungen des Colubridengiftes, nicht aber diejenige des Viperidengiftes aufzuheben. Die Gifte der Viperiden, Daboia Russelii und der afrikanischen Puffotter, und die der Crotaliden, Crotalus horridus und Trimensurus anamallensis, verursachen eine Paralyse des vasomotorischen Centrums in der Medulla. Vermutlich läſst sich auch gegen das Gift dieser Schlangen ein Antivenin nach Vorschrift CALMETTES herstellen. (Proc. Royal Soc. London **72**. 419—23. 19/12. [19/11.] 1903. London. Physiol. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

Hermann Fühner, *Über die Einwirkung verschiedener Alkohole auf die Entwicklung verschiedener Seeigel.* Im Anschluſs an Verss. von H. E. Ziegler (Biol. Centr.-Bl. **23**. 448), welcher gefunden hatte, daſs A. die Zellteilung bei Seeigeleiern und weiterhin die Gastrulation und Ausbildung des Skelettes verzögert, prüft Vf. das Verhalten der homologen Alkohole, Methyl- und Propylalkohol, und ferner von *Urethan*, *Glycerin*, *Mannit* u. *Rohrzucker* bei den Eiern von Psammechinus miliaris (MÜLL.). Die folgenden Konzentrationen der erwähnten Körper entsprechen einander in ihrer entwicklungshemmenden Wirkung: Methylalkohol 3 %, Äthylalkohol 1,44 %, Propylalkohol 0,47 %, Methan 0,5 %, Glycerin 1,43 %, Mannit 2,81 %, Zucker 5,35 %. Bei der Umrechnung in Moleküle ergibt sich: 1 Mol. Urethan entspricht Propylalkohol 1,4, Glycerin 2,8, Mannit 2,8, Zucker 2,8, Äthylalkohol 5,5, Methylalkohol 16,8 Mol. Propylalkohol erscheint demnach 3—4mal giftiger als Äthylalkohol und dieser 3mal giftiger als Methylalkohol. Da die Lagg. von Glycerin, Mannit u. Zucker äquimolekular sind, so scheint hier der schädigende Einfluſs eine Funktion des osmotischen Druckes zu sein. Besonders schädlich auf Seeigeleier, welche sich im Zweiteilungsstadium befinden, wirken Lagg. von Natriumarsenit, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid. In Natriumarsenitlsg (1,34 : 100000) verläuft zwar der Furchungsprozeſs bis zur beginnenden Gastrulation normal, aber die

Einstülpung des Urdarmes wird sehr verzögert. In Lösungen von Kupfersulfat (1,14 : 2000000—5000000) setzt sofort atypische Furchung ein, welche zur B. pathologischer Blastulae führt. In der schwächeren Lsg. werden Blastulae mit beginnender Gastrulation innerhalb 24 Stunden getötet. Lsgg. von $HgCl_2$ (3,57 : 2000000 bis 10000000) töten die in Zweiteilung befindlichen Eier sofort ab. Wurden dagegen in die schwächere Lsg. Blastulae mit beginnender Gastrulation gesetzt, so verlief die Granulation auffallenderweise normal weiter und führte zu anscheinend normalen Pluteuslarven mit allerdings kurzarmigem Skelettstern. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 1—10. 29/12. 1903. Helgoland. Biolog. Anst.) KRÜGER.

R. Gottlieb und **R. Magnus**, *Digitalis und Herzarbeit. Nach Versuchen am überlebenden Warmblüterherzen.* Vff. untersuchen am überlebenden isolierten Säugetierherzen bei konstanter Temperatur und unter konstantem Durchströmungsdruck die Anfangswirkung der Digitalisvergiftung auf Kontraktion und Muskelarbeit des Herzens. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 30—63. 29/12. 1903. Heidelberg. Pharmak. Inst.) KRÜGER.

Oswald Loeb, *Über die Beeinflussung des Koronarkreislaufs durch einige Gifte.* Vf. untersucht am überlebenden, künstlich durchbluteten Katzenherzen die Wirkung von *Strophanthin*, *Digitoxin*, *Kaffein*, *Theobromin*, *Amylnitrit*, *Ä.*, *Chlf.* u. *A.* auf den Koronarkreislauf (Verengerung, resp. Erweiterung der Koronargefäße). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 64—83. 29/12. 1903. Heidelberg. Pharmak. Inst.) KRÜGER.

Albert Fränkel, *Vergleichende Untersuchungen über die kumulative Wirkung der Digitaliskörper.* Die an Katzen mit *Digitoxin*, *Digitalin* u. *Strophanthin* ausgeführten Vers. lassen eine Angewöhnung der Tiere an die Gifte nicht erkennen, dagegen zeigen sie eine deutliche kumulative Wirkung der Gifte, insofern als kleine Gaben derselben, die an und für sich ohne Wirkung sind, fortgesetzt gegeben, die typischen Erscheinungen wirksamer Dosen, Verlangsamung der Pulsfrequenz, und fortgesetzte wirksame Dosen toxische Erscheinungen (Erbrechen und Tod) hervorrufen. Für jeden der untersuchten Digitaliskörper läßt sich eine bestimmte tägliche Gabe ermitteln, durch die auch bei wochenlanger Einführung das therapeutische Stadium (Verlangsamung des Pulses ohne toxische Nebenwirkungen) festgehalten wird. Die Überschreitung dieser Tagesdosis oder Verkürzung der zwischen den einzelnen Gaben liegenden Zeit führt stets zu toxischer Kumulierung. Der Grad der Kumulation ist bei allen drei Körpern verschieden; es kann gemessen werden dadurch, daß man die minimal letale Dosis vergleicht mit derjenigen, welche täglich ohne Erzeugung toxischer Erscheinungen längere Zeit gegeben werden kann. Die minimal-letale und physiologisch gleichwertige Dosen von Digitoxin und Digitalin sind pro Kilo 0,06 mg, resp. 0,48 mg. Von Digitoxin wirkt schon weniger als der dritte Teil nach der dritten Injektion toxisch, vom Digitalin kann dagegen wochenlang 0,2 mg täglich gegeben werden. Digitoxin kumuliert daher stärker. Auch liegen bei diesem Körper wirksame und tödliche Dosis nahe beisammen, so daß es nicht gelingt, durch Einzelgaben nur Pulsverlangsamung ohne tödliche Vergiftung zu erzeugen. Die kumulative Wirkung der Gifte ist, auf die Festigkeit der Bindung zurückzuführen, welche dieselben in dem empfindlichen Gewebe des Herzens eingehen; durch dieselbe Ursache ist auch die bei allen drei Körpern festgestellte, mehrere Tage lang anhaltende Dauer der Wirkung zu erklären. Der Beginn der Herzwirkung zeigt sich bei den einzelnen Körpern nach verschieden langer Zeit; beim Strophanthin ist dieselbe nach therapeutischen Dosen schon nach wenigen Stunden nachzuweisen, beim Digitalin dauert es über 24 Stunden u. beim Digitoxin sogar über 60 Stunden. Die Schnelligkeit der Wirkung scheint mit der

Löslichkeit und Resorbierbarkeit der Körper im Zusammenhang zu stehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 84—102. 29/12. 1903. Heidelberg. Pharmak. Inst.) KRÜGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Baroni, *Kreolin, seine Analyse und Darstellung.* Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich mit der früheren Mitteilung des Vfs. über „Gewöhnliches und festes Kreolin" (Giorn. Farm. Chim. **51**. 289; C. **1902**. II. 531), nur muſs es in dem betreffenden Referat statt „Steinkohlenteer" (Zeile 18 v. u. und die folgenden) immer „Steinkohlenteeröl" heiſsen. (Boll. Chim. Farm. **42**. 779—82. Dezember 1903.) ROTH-Breslau.

Seyfferth, *Chloroform als Gegenmittel nach Einatmung nitroser Dämpfe.* Einatmung von Stickoxyden erzeugt durch Reizung sensibler motorischer Nervenendigungen Krampfanfälle, die tödlich verlaufen können. Als Gegenmittel empfiehlt Vf. auf Vorschlag von E. WEISKOPF Chloroform, das die konvulsivischen Zustände vermindert oder aufhebt. Das $CHCl_3$ wird in Dosen von 3—5 Tropfen (0,045—0,078 g) auf ein Glas Wasser alle 10 Minuten, in toto pro die 1,5 g verabreicht. (Concordia, Zeitschr. f. Arbeiter-Wohlfahrtseinrichtungen **10**. 319. 1/12. 1903. Troisdorf b. Köln. Pulverfabrik.) NEUBERG.

Ferdinand Jean, *Fluornatrium als Konservierungsmittel für Butter.* Obgleich Vf. im allgemeinen die Verwendung von Konservierungsmitteln bei Nahrungsmitteln verwirft, möchte er doch hinsichtlich des Fluornatriums für die Konservierung von Butter eine Ausnahme machen. Denn während NaF ein starkes Gift für Mikroorganismen ist, wirkt es noch in 1%iger Lsg. auf Fermente und diastatische Prozesse gar nicht ein. Invertin, Trypsin, Emulsin, Speichel, Magensaft, Pankreassaft behalten in 1%iger NaF-Lsg. noch ihre normalen Eigenschaften ungestört bei. Zur Konservierung von Butter genügt aber eine Gabe von 0,010—0,015% NaF. Bei einem Durchschnittsverbrauch von täglich 60 g Butter würden somit 6 mg NaF in den Magen gelangen, die schon durch 4 mg CaO in unl. und völlig unschädliche CaF_2 übergeführt werden. Eine gute Konservierung von Butter ist aber von so groſsem, wirtschaftlichem Interesse, daſs die Zulassung von NaF nur für Butter die gröſste Beachtung und Überlegung verdient. (Rev. intern. falsific. **16**. 159—61. Nov.-Dez. 1903. Paris.) WOY.

Lucius L. Van Slyke u. **Edwin B. Hart**, *Die chemischen Veränderungen beim Käsereifungsprozeſs unter wechselnden Bedingungen.* (Vgl. dazu: New-York Agric. Exp. Stat. **214**. 53; **215**. 81; **219**. 204; C. **1903**. I. 53. 657. 672.) Unterss. der Vff. über den Einfluſs der Versuchsbedingungen auf die beim Käsereifungsprozeſs eintretenden chemischen Veränderungen der N-Verbb., haben folgende Resultate ergeben: 1. Zeit. Mit dem Alter des Käses nimmt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die B. von wasserlöslichen N-Verbb. zu. Die Zunahme ist jedoch keine gleichmäſsige, sondern ist in den ersten Stadien des Reifungsprozesses eine schnellere, als in den späteren. — 2. Temperatur. Die Menge der löslichen N-Verbb. nimmt durchschnittlich ziemlich genau mit der Temperatur zu. — 3. Wassergehalt. In wasserreichem Käse wird eine gröſsere Menge von löslichen N-Verbb. gebildet, als in weniger wasserreichen. — 4. Gröſse. Groſse Käse bilden gewöhnlich schneller wasserl. N-Verbb., als kleinere, weil sie ihren Wassergehalt weniger schnell verlieren und deshalb nach der ersten Reifungsperiode einen höheren Wassergehalt besitzen. — 5. Salz. Salzreicherer Käse bildet weniger schnell wasserl. N-Verbb.,

als salzärmerer. Dies scheint teilweise durch einen direkt verzögernden Einfluſs des Salzes auf die Aktivität der Reifungsagenzien, und teilweise durch die Tendenz des Salzes bewirkt zu werden, den Feuchtigkeitsgehalt des Käses herabzusetzen. — 6. Lab. Durch die Anwendung gröſserer Mengen Labextrakt wird in gegebener Zeit die Menge der l. N-Verbb. vergröſsert. Dies gilt besonders für Verbb. wie Paranukleïn, Kaseosen und Peptone. — 7. Säure scheint beim normalen Käsereifungsprozeſs von wesentlichem Einfluſs auf die B. wasserl. N-Verbb. zu sein, doch sind die Unterss. nach dieser Richtung hin noch nicht abgeschlossen.

Übergangs- und Endprodd. beim Käsereifungsprozeſs. Beim Käsereifungsprozeſs variieren die unter den Namen p-Kaseïn, Kaseosen und Peptone zu gruppierenden Verbb. innerhalb enger Grenzen, während Amidoverbb. u. NH_3 von Anfang bis zu Ende des normalen Reifungsprozesses sich anreichern. Erstere sind deshalb wahrscheinlich als Übergangsprodd. aufzufassen. p-Nukleïn, Kaseosen und Peptone sind vom ersten Stadium des Reifungsprozesses an zugegen u. haben eine gewisse Zeitlang die Tendenz, an Menge zuzunehmen, um dann wieder abzunehmen. In welcher Beziehung diese Verbb. zum p-Kaseïn oder p-Kaseïnmonolaktat stehen, vermögen Vff. nicht anzugeben. Das Eiweiſsmolekül wird wahrscheinlich zuerst in p-Nukleïn u. Kaseosen oder ähnliche Verbb. gespalten, u. aus einer oder beiden Verbindungsklassen werden Peptone gebildet. Jedenfalls nimmt die Menge dieser Verbb. nicht ständig zu. Der Umfang, in dem sich diese Übergangsprodd. in Käse anreichern, hängt von den Reifungsbedingungen ab. Bei niedriger Temperatur scheinen die Übergangsprodd. weniger schnell in andere Formen überzugehen, als bei höherer Temperatur, und es findet deshalb in gewissem Umfange eine Anreicherung derselben statt. Von den Endprodukten sind die Amidoverbb. zweifellos Prodd. der Proteolyse von Peptonen, während NH_3 durch Zers. von Amiden gebildet wird.

Einfluſs der Prodd. der Proteolyse auf den Käsereifungsprozeſs. Der Umstand, daſs die Schnelligkeit der B. wasserl. N-Verbb. mit dem Alter abnimmt, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daſs die in Form der wasserl. N-Verbb. sich anreichernden Fermentationsprodd. einen hemmenden Einfluſs auf die Gärungserreger ausüben, u. zwar scheint der hemmende Einfluſs bei den Endprodd., Amidoverbb. u. NH_3, ein gröſserer zu sein, als bei den anderen wasserl. N-Verbb.

Der Einfluſs des Wassergehaltes auf den Reifungsprozeſs wird wahrscheinlich dadurch bedingt, daſs einerseits Feuchtigkeit an sich die Aktivität der Reifungsfermente begünstigt, und daſs andererseits gröſsere Mengen von W. die Fermentationsprodd. in stärkerem Grade verdünnen und so dem ungünstigen Einfluſs derselben entgegenwirken. (Amer. Chem. J. **31**. 45—61. Januar. New-York. Agric. Exp. Station.) ALEXANDER.

A. Beythien, *Über Fruchtsäfte und Marmeladen.* 1. *Himbeersirup.* Nach Vfs. Ansicht darf als Himbeersirup lediglich der rote ausgepreſste Saft der Himbeeren mit Rohrzucker verkocht verkauft werden. Zusätze von organischen SS., künstlichen Süſsstoffen, Stärkesirup, künstlichen Aromastoffen sind ohne weiteres als Verfälschungsmittel zu betrachten. Salicylsäure, die aus mit ihr konserviertem Rohsaft in den Sirup gelangt, hält Vf. in der meist festgestellten Menge von 0,02% für nicht zu beanstanden. Die D. der Lsg. 1 + 2 sinkt bei einem normalerweise 60—70% Extrakt enthaltenden Himbeersirup nicht unter 1,0800 und zeigt bei geringeren Werten eine unzulässige Verdünnung mit W. an. Ein normal hergestellter Himbeersirup zeigt in 10%ig. Lsg. nach der Inversion eine Linksdrehung von —2° 17′ bis —2° 40′, jedenfalls nicht unter —2°. Eine geringere Linksdrehung oder gar Rechtsdrehung nach Inversion, ebenso zähklebrige Ndd. beim Versetzen mit A. zeigen einen Zusatz von Stärkesirup an. Aus Polarisation und Gesamt-

zuckergehalt läßt sich die Menge des zugesetzten Stärkezuckers, wie Vf. an mehreren Beispielen zeigt, mit befriedigender Genauigkeit berechnen. Für den Nachweis der Verwendung gewässerten Rohsaftes gibt die Alkalitätsbest. der Asche nach SPAETH (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 97; C. 1901. I. 640) ein zuverlässiges Mittel an die Hand. Die Behauptung, die bei Klärung des Rohsaftes durch Zusatz von 15—16% A. ausfallenden Pektinstoffe rissen Salze mit nieder und verminderten dadurch die Alkalität der Asche, hat sich als nicht begründet erwiesen. Unter 100 im Amte untersuchten Himbeersirupen waren 70% aus gewässertem Rohsaft hergestellt, ohne daſs der Preis dieser Sirupe niedriger gegen Vollware gewesen wäre. Saft mit Nachpresse sollte deutlich als solcher bezeichnet werden. — *Erdbeer- und Johannisbeersirup.* Um sich einwandfreies analytisches Material zu schaffen, an welchem es in der Literatur für Erdbeeren noch sehr mangelt, hat Vf. je 2 Proben von Stengeln und Stielen befreite Garten- u. Walderdbeerproben ausgepreſst, den Saft teilweise mit 15% A. versetzt und nach Abscheidung der Pektinstoffe filtriert (a), teils ihn der Gärung überlassen, dann erst abgepreſst und filtriert (b).

Nr.	Bezeichnung des Saftes	Art der Behandlung des Saftes	D.	Extrakt g	Säure als Äpfelsäure. g	Mineralstoffe. g	Alkalität ccm N-Säure	P_2O_5 g
1.	Garten-erdbeeren	a) frisch + 15% A.	—	7,54	1,04	0,380	5,18	0,030
		b) gegoren	1,0068	3,36	1,41	0,464	6,06	0,037
2.	Garten-erdbeeren	a) frisch + 15% A.	—	8,02	1,20	0,436	5,54	0,032
		b) gegoren	1,0120	3,69	1,35	0,514	6,20	0,041
3.	Wald-erdbeeren	a) frisch + 15% A.	—	9,87	1,96	0,620	8,07	0,086
		b) gegoren	1,0228	6,01	2,01	0,770	7,46	0,093
4.	Wald-erdbeeren	a) frisch + 15% A.	—	9,06	1,80	0,740	8,21	0,084
		b) gegoren	1,0300	6,41	1,89	0,820	8,93	0,098
5.	Rote Johannisbeeren	a) frisch + 15% A.	—	8,50	2,41	0,472	4,64	0,040
		b) gegoren	1,0250	4,32	2,22	0,554	5,78	0,040
6.	Rote Johannisbeeren	a) frisch + 15% A.	—	8,75	3,10	0,625	6,58	0,031
		b) gegoren	1,0286	6,05	3,34	0,624	7,60	0,036

Auch diese Verss. zeigten, daſs bei der A.-Behandlung eine Verminderung der Aschenalkalität nicht eintritt. Von einem aus 35 Tln. Rohsaft und 65 Tln. Zucker hergestellten Erdbeersirup würde man hiernach einen Mindestgehalt von 0,47 g Äpfelsäure, 0,013 g P_2O_5, 0,16 g Asche mit 2,12 ccm Alkalität verlangen müssen, während die an Johannisbeersirup zu stellenden Mindestforderungen zu lauten hätten: 0,78 g freie S., 0,013 g P_2O_5, 0,18 g Asche und 2,02 ccm Alkalität. Aus den mitgeteilten Analysen von zwei Handelssirupen ging hervor, daſs sie aus gewässerten Rohsäften hergestellt wurden. — Marmeladen. Unter Marmelade sollte nach Vfs. Forderung, die er durch die Entstehungsgeschichte dieser Ware u. gerichtliche Urteile begründet, nur ein mit Rohrzucker bis zur dicklichen Konsistenz eingekochter, resp. vermischter Fruchtbrei verstanden werden. In England wird ein Zusatz von 10% Kapillärsirup zur Verhinderung eines Auskristallisierens des Rohrzuckers zugegeben. Selbst diesen Zusatz will Vf. schon deklariert haben. Eine groſse Zahl der untersuchten Proben bestand ganz augenscheinlich nur aus gefärbten Kapillär- oder Zuckersirupen, welchen durch Einverleibung übermäſsiger Mengen ausgepreſster Trester das Aussehen von Marmeladen verliehen worden war. Zum Nachweis einer Verwendung von Trestern bestimmt Vf. die in W. unl. Stoffe.

An einer Reihe selbst verarbeiteter Früchte stellte er den %-Gehalt derselben an wasserunl. Stoffen fest. Bei Verarbeitung gleicher Teile Frucht und Zucker bis zur dicklichen Beschaffenheit, d. h. Einkochen bis 35% W. betrug der Höchstgehalt an wasserunl. Stoffen bei Marmeladen aus Gartenerdbeeren 1,85%, aus Johannisbeeren 4,08%, aus Walderdbeeren 5,23% und aus Himbeeren 6,14%. Die anderen noch ermittelten Werte boten nur einen geringen Anhalt für die Menge der vorhandenen Fruchtteile. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 1095—1118. 1/12. [September] 1903. Dresden. Chem. Untersuchungsamt.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Wallerant, *Theorie der Kristallgruppierungen.* Um seine Theorie auch den in der mathematischen Kristallographie weniger bewanderten Mineralogen zugänglich zu machen, läfst Vf. die von ihm bisher benutzte mathematische Darstellungsweise ganz bei Seite und versucht, die Grundbegriffe derselben als Verallgemeinerung der Erklärung der Kristallisation zu erläutern. Da diese Darlegungen sich im Auszug nicht hinreichend wiedergeben lassen, sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **26**. 136—46.) HAZARD.

Ferruccio Zambonini, *Über den Epidot des Bettolinapasses (Verratal).* Die Arbeit enthält rein kristallographische Daten in Ergänzung der früheren Mitteilung des Vfs. (Z. f. Kristall. **37**. 170; C. **1903**. II. 139). Die bisher beobachteten Formen am *Epidot* betragen nunmehr 303. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 567—71. 6/12. 1903.) ROTH-Breslau.

L. Duparc u. **F. Pearce**, *Soretit, eine neue Varietät der gemeinen Hornblende.* Diese Hornblende nimmt mit Anorthit und accessorischem Apatit, sowie Magnetit an der Zus. eines im Dunit und im Koswit des Koswinsky Kamen (Nordural) aufsetzenden „Anorthitdiorits“ von der unter 1. angegebenen chemischen Zus. teil. Die isolierte Substanz hatte D. 3,223 und die unter 2. angegebene Zus. Als Brechungsindizes wurden gemessen $\alpha = 1{,}6628$, $\beta = 1{,}6765$, $\gamma = 1{,}6856$ u. für die Doppelbrechung $\gamma - \alpha = 0{,}0228$, $\gamma - \beta = 0{,}0091$, $\beta - \alpha = 0{,}0137$; optisch negativ, Achsenwinkel 82° 30′, Auslöschungswinkel 17°; Dichroismus a blafs grünlichgelb, b grünlich, c dunkelgrünlich. In chemischer Hinsicht gehört der Soretit zu den relativ kieselsäurearmen, tonerde- und eisenoxydreichen und alkaliführenden Hornblenden und steht in dieser, wie in optischer Hinsicht dem Uralit nahe, doch gab eine Probe des letzteren eine wesentlich gröfsere Auslöschungsschiefe u. einen viel gröfseren Achsenwinkel, als sie oben für den Soretit angeführt wurden.

	SiO_2	TiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	Glüh-verl.	Summe
1.	40,30	—	0,34	17,63	6,35	10,28	13,85	Sp.	8,23	2,48	0,26	0,92	100,64
2.	40,52	1,71	—	10,99	9,64	9,83	12,33	Sp.	11,82	2,38	0,68	0,50	100,40.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **26**. 126—35.) HAZARD.

A. Lacroix, *Plumasit.* Unter diesem Namen beschreibt ANDREW LAWSON (Univ. of California. Bull. of the Dept. of Geol. **3**. 219. [1903]) ein aus weifslichem Oligoklas, licht violettbläulichem Korund und vereinzelten Schüppchen von Kaliglimmer bestehendes Gestein, welches am Spanish Peak (Provinz Plumas in Californien) als 5 m mächtiger Gang im Peridotit aufsetzt. Chemische Zus. des Feldspats unter 1. Ein ähnliches, gleichfalls gangartig im Peridotit auftretendes Gestein, welches bisher noch keine Erwähnung in den petrographischen Lehrbüchern

gefunden hat, ist seit mehr als 100 Jahren aus Mosso Santa Maria (Arrond. Biella in Piemont) bekannt und setzt sich aus milchweißem, opak angewittertem Oligoklas und Korundkristallen zusammen. Analyse seines Feldspats von A. Cossa unter 2.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe	D.
1.	62,76	21,95	2,68	10,31	1,08	0,29	99,07	2,633
2.	61,36	22,97	5,38	8,08	—	1,72	99,51	2,628.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **26**. 147—50.) HAZARD.

De la Durandière, *Bildung von Kupferchlorid im Boden.* Durch Ausschachtungen im Untergrunde von Paris wurde ein Kalkbeton aufgerissen, welcher grüne Anflüge von Kupferchlorid aufwies. Herkunft und B. des letzteren sind zur Zeit noch nicht aufgeklärt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **26**. 135—36.) HAZARD.

C. Rimatori, *Das Fahlerz im Bergwerk Palmavesci (Sardinien).* (Vgl. LOVISATO, Atti Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 357; C. **1903**. I. 416). Dasselbe erwies sich nach seiner Zus., in % angegeben, als ein *Tetraedrit* und nähert sich

S	23,56	Fe	1,14
Cu	43,06	Ag	1,64
Sb	23,66	Pb	Spuren
Zn	6,29	$D^{21,5}$	4,62

in seiner Zus. der einfachen typischen Form $4Cu_2S \cdot Sb_2S_3$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 471—75. 12/11. [8/11.*] 1903. Cagliari. Mineralog. u. geolog. Univ.-Museum.) ROTH-Breslau.

A. Lacroix, *Die Lagerstätte von Chalcedon und verkieselten Hölzern auf Martinique.* Das Muttergestein dieser den Schmuck der mineralogischen Sammlungen bildenden Minerale ist ein stark angewitterter Basalttuff (Labradorittuff), welcher bei St. Anna im tief gelegenen südöstlichen Teil der Insel ansteht u. als ältestes vulkanisches Prod. daselbst bekannt ist. Die Hohlräume desselben füllen zahlreiche Chalcedongeoden, sowie Bruchstücke verkieselten Holzes und Zeolithdrusen mit Natrolith, Analcim u. Stilbit aus. (Bull. Soc. franç. Minéral. **26**. 150—52.) HAZARD.

L. Mrazec und **L. Duparc**, *Über die Brauneisensteinlagerstätten des Bergrevieres von Kisel im Ural (Kreis Solikamsk des Permschen Gouvernements).* Stark gefaltetes bis überkipptes Devon und Untercarbon werden von wenig gefaltetem Obercarbon (Fusulinenkalk) und nach Westen hin von Permocarbon (Artinskstufe) überlagert. Das Untercarbon besteht aus Kalkstein mit Productus giganteus und Steinkohle führendem Quarzsandstein. Die Erzformation in ihm wird durch von Tonen und Quarzsanden begleiteten u. den Productuskalk teilweise verdrängenden Brauneisenstein gebildet, der in Linsen, Nestern und lagerartigen Körpern auftritt. Der Eisengehalt beträgt im Mittel 51—52%, der an P und S höchstens 0,12% u. der an SiO_2 9—10%. Bloßes Verwitterungsprod. des Kalksteins und Dolomits können die Eisenerze nicht sein, da der nur 0,15% Fe ausmachende Fe_2O_3-Gehalt jener nicht ausgereicht haben würde; gegen Ascension spricht das Fehlen von Siderit, am wahrscheinlichsten scheint der Absatz aus oberflächlich zirkulierenden Fe-haltigen Wässern zu sein, aus denen das Fe im Gebiet des Kalks vollständig abgeschieden wurde. Im Devon tritt zwischen den Korallenkalken und Quarziten ein oolithischer Brauneisenstein auf, der wohl ein Küstenabsatz aus seichtem W. ist. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **51**. 711—15. 735—40.) ETZOLD.

Deprat, *Eruptivgesteine der Insel Euböa.* Chronologische Aufzählung der vom

Vf. auf Eubŏa kartierten Gesteine: Granit, Mikrogranit, Porphyrit, diabasische Gabbros und Melaphyre, weiter Diorite, quarzführende Diorite, ophitische Diabase, Labradorite, Gabbros, Noritgabbros, Lherzolithe, Harzburgite, Dunite, Wehrlite, Pikrite, Bronzitite, Diallagite u. Hornblendite, ferner augitische Dacite u. schliefslich Thermalquellen als Äufserungen des Vulkanismus der Jetztzeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 879—81.) HAZARD.

H. Arsandaux, *Natrongesteine aus Ostafrika. Rhyolith* (1. vom Hol-Hol bei Djibouti, 2. von Helabala), *Pantellerit* (3. aus der Umgebung von Moulon, 4. grüner Obsidian von Fantalé, 5. aus Tadetchamalka, 6. aus Tcheffedonza, 7. brauner Obsidian von Baldji), *Mikrosyenit* von Karsa (8.). 1.—7. bestehen aus Alkalifeldspaten, Natronpyroxenen u. -amphibolen. An der Zus. des dichten Syenits Nr. 8 nehmen Orthoklas, Alkalifeldspate, Ägirin, Riebeckit und Quarz teil. Durch ihren Alkalireichtum bekunden diese Gesteine ihre Zugehörigkeit zu einer bereits teilweise erforschten ausgedehnten petrographischen Provinz Nordafrikas.

	Glühverl.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe	D.
1.	1,0	75,9	11,5	3,4	0,9	—	0,1	4,4	4,0	101,2	2,60
2.	1,1	76,0	12,7	2,1	0,6	0,2	—	4,2	4,0	100,9	2,59
3.	1,4	71,4	11,8	5,6	1,4	0,2	0,6	4,3	4,2	100,9	2,49
4.	0,0	69,1	10,5	3,6	6,4	0,4	0,1	4,3	6,2	100,6	2,51
5.	0,2	68,5	12,1	6,2	2,2	0,6	0,1	4,5	6,1	100,5	2,47
6.	0,4	72,9	12,4	3,0	2,4	0,1	0,5	4,3	4,4	100,4	2,46
7.	2,2	71,7	14,2	1,6	1,6	—	0,4	4,6	3,8	100,1	2,42
8.	0,9	66,5	18,9	3,6	1,3	0,2	0,4	4,5	4,8	101,1	2,65.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 876—79.) HAZARD.

H. Arsandaux, *Basaltgesteine aus Ostafrika.* Doleritbasalt (1. von Yabélé bei Djibouti, 2. von Ouaramalka, 3. von Karakourkoura, 4. von Irna), Feldspatbasalt (Labradorit, 5. vom Ghissi bei Djibouti, 6. von Karakourkoura, 7. von Guildessa, 8. von Arto, Djebel Guemel, 9. von Baldji), 10. Anorthitbasalt vom Grunde des Gubbet Karab. Die ersten beiden Hauptvarietäten des Basalts bestehen aus Labrador (von Ab^1An^1 bis zum Bytownit), Augit, Olivin, Magnetit, Ilmenit und Pikotit, bei Nr. 10 tritt noch Anorthit hinzu.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glüh-verl.	Summe	D.
1.	46,6	1,4	18,8	0,4	9,1	10,6	12,2	0,2	2,1	0,1	101,5	3,00
2.	46,3	1,8	20,1	2,7	10,0	9,3	7,8	0,7	2,9	0,7	101,6	2,94
3.	49,2	2,3	18,0	3,1	8,9	8,8	4,9	0,7	2,7	1,5	100,1	2,91
4.	46,2	4,0	19,0	1,3	13,2	7,7	4,7	0,7	2,7	1,5	101,0	3,01
5.	48,7	1,7	15,7	4,5	12,5	10,1	6,0	0,5	3,3	1,0	101,0	3,01
6.	49,8	3,8	17,9	2,9	11,5	7,1	4,6	0,8	3,2	0,0	101,6	2,97
7.	49,3	3,9	16,0	3,3	11,1	8,6	5,2	0,6	2,9	0,5	101,4	2,92
8.	50,1	1,3	19,6	1,8	9,5	7,1	4,9	1,2	3,1	1,5	100,1	2,87
9.	47,3	3,4	17,8	4,2	11,5	7,1	4,5	1,1	2,8	1,6	101,3	2,93
10.	48,9	1,4	18,9	0,3	9,0	12,2	6,0	0,3	3,0	0,5	100,5	2,98.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **37**. 1308—11.) HAZARD.

Analytische Chemie.

C. Bender, *Das Nehmen von Durchschnittsproben für die chemische Analyse.* Vf. betont die aufserordentliche Wichtigkeit einer guten Probenahme und glaubt, dafs die so oft gefundenen Unterschiede zwischen der theoretisch berechneten und der tatsächlich erhaltenen Ausbeute in vielen Fällen auf eine unrichtige Probenahme zurückzuführen sind. Er beschreibt die Probenahme, wie sie in amerikanischen Minen bei Erzladungen üblich ist. Das zuweilen 15 t und mehr betragende Probematerial wird zu einer flachen Pyramide ausgebreitet und aus ihr von der Mitte aus zwei sich rechtwinklig kreuzende Gräben gezogen, von denen je die dritte Schaufel auf einen neuen Haufen geworfen wird. Nach Zerschlagen aller gröberen Stücke wird unter Zugabe des Staubes dieser Haufen in vier gleiche Haufen geteilt, von denen zwei Haufen weiter zerkleinert und in gleicher Weise weiter behandelt werden, bis schliefslich die in Gläser zu füllende eigentliche Probe von $^1/_2$ kg zurückbleibt. Auch sind mechanische Probenehmer in Gebrauch, von denen der vom KRUPP-GRUSON-Werk in Magdeburg gebaute GEISLERsche Apparat abgebildet und beschrieben wird. (Stahl u. Eisen Nr. 5. Sep. vom Vf.) WOY.

A. Kleine, *Neue Laboratoriumsapparate.* I. *Destillationskolben zur Arsenbestimmung.* Infolge verschiedener Mängel der bei der Destillationsmethode (vgl. LEDEBUR, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien) benötigten Gefäfse hat Vf. den nur aus einem Stück bestehenden Kolben (Fig. 6) konstruiert. An Stelle des eingeschliffenen Scheidetrichters, dessen Schliff nach Beendigung des Verf. so fest sitzt, dafs es oft nicht gelingt, ihn ohne Zerstörung des Kolbenhalses zu entfernen, ist ein senkrechter Eingufstrichter eingeschmolzen, welcher mit einem Glasstopfen verschlossen werden kann. Durch Füllen des Trichters, zunächst mit der zum Destillieren nötigen Salzsäure, zuletzt mit W., ist die Öffnung des Trichters absolut dicht. Infolge der senkrechten Anordnung kann man HCl ruhig während des Kochens einfliefsen lassen, ohne ein Zerbrechen des Kolbens befürchten zu müssen. Der Destillationsrest kann leicht nach Verdünnen mit W. und Umdrehen des Kolbens durch das mit dem Kühler verbunden gewesene Rohr entfernt werden.

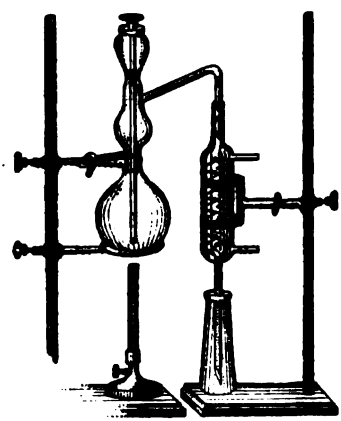


Fig. 6.

II. *Lösungskolben zur Schwefelbestimmung.* Der vom Vf. beschriebene Lösungskolben zur S-Best. (vgl. Stahl u. Eisen **23**. 780; C. **1903**. II. 522) ist wie folgt verbessert worden. Der Kolben wird jetzt 150 mm kürzer angefertigt, wodurch er bedeutend handlicher wird. Um Spannungen und die dadurch entstehenden Risse zu vermeiden, sind am Eingufsrohr mehrere Windungen angebracht; auch wird dieses an seinem Ende zu einer Spitze ausgezogen. — Lösungskolben wie Destillationskolben zur As-Best. sind durch STRÖHLEIN & Co.-Düsseldorf zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 62. 20/1.) VOLLAND.

Julius Wagner, *Über die Einrichtung und Prüfung der Mefsgeräte für Ma/s-*

analyse. Die Veröffentlichung von SCHLOESSER (Z. f. angew. Ch. **16**. 953; C. **1903**. II. 1207) veranlafst den Vf., teilweise in Zurückweisung gewisser ihm gemachter Vorwürfe, die Punkte zu besprechen, welche für den Chemiker bei der Eichung seiner Gefäfse in Betracht kommen, u. die sich nicht immer mit den Bestrebungen der Normaleichungskommission und ihrer Eichungstechniker völlig decken. (Z. f. angew. Ch. **17**. 33—40. 8/1. 1904. [3/11. 1903.] Leipzig. Phys. chem. Inst.) WOY.

L. Boulaygue, *Das Natriummonosulfid als Indikator bei der Bestimmung der Glucose durch Fehlingsche Lösung.* Bei Verwendung des genannten Indikators verfährt man wie folgt: Man erhitzt die mit 2 Vol. dest. W. verd. FEHLINGsche Lsg. in einer Porzellanschale zum Sieden, läfst die Zuckerlsg. aus einer Bürette zulaufen u. betupft von Zeit zu Zeit eine doppelte Lage Filtrierpapier mit einem Tropfen der sd. Fl., wobei man jedesmal das von der oberen Lage getrennte untere Blatt an der betupften Stelle mit einem Tropfen einer frisch bereiteten, 10%igen Na_2S-Lsg. im durchfallenden Licht prüft. Sobald die Na_2S-Lsg. keine dunkle Färbung (CuS) mehr hervorruft, ist die sd. Fl. kupferfrei, und die Rk. beendigt. Das Na_2S-Reagens kann jedoch nur dann benutzt werden, wenn es auch vorher zur Einstellung der FEHLINGschen Lsg. gedient hat. — Für den gleichen Zweck und in der gleichen Weise wird auch eine mit HCl oder Essigsäure angesäuerte Ferrocyankaliumlsg. verwendet (B. von granatrotem Ferrocyankupfer), jedoch ruft die im Reagens enthaltene, zur Bindung des überschüssigen Alkalis der FEHLINGschen Lsg. notwendige S. auch nach Beendigung der Rk. häufig noch eine Rosafärbung auf dem Filtrierpapier hervor, deren Intensität mit dem verwendeten Papier schwankt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 51—53. [4/1.*].) DÜSTERBEHN.

H. Behrens, *Über das Verhalten pflanzlicher und tierischer Fasern zu Teerfarbstoffen.* Chemische Bindung und physikalische Einlagerung. Die Faserstoffe, welche für die Verfertigung von Geweben und Papier in Betracht kommen, sind doppelbrechend, optisch positiv. Pflanzliche Fasern können durch Färben dichroitisch gemacht werden nach Verhältnis ihrer spezifischen Doppelbrechung. Kristalldichroismus hat hiermit nichts zu tun. Wolle und Seide konnten durch Färben nicht dichroitisch gemacht werden. Die allgemein verbreitete Annahme, als ob Polychroismus durch Zusammenwirken von Doppelbrechung mit Absorption durch Farbstoffe zustande komme, bedarf beträchtlicher Einschränkung. Man kann weiter folgern, dafs regellose Anlagerung eines Farbstoffes an einen doppelbrechenden Körper nicht im stande ist, Dichroismus hervorzubringen, auch dann nicht, wenn dem Farbstoff bei gesetzmäfsiger Anordnung seiner Molekeln (in kristallisiertem Zustande) starker Dichroismus eigen ist. Man gelangt zu der Annahme regelloser Anlagerung des Farbstoffes an tierische, regelmäfsiger Anlagerung an pflanzliche Fasern. Die Färbung der ersteren kann alsdann auf B. einer festen Lsg. zurückgeführt werden, oder man hat sich Wolle u. Seide nach Art amorpher oder gleichachsig kristallisierter Körper gebaut zu denken. Für Pflanzenfasern ist man auf die Annahme eines nach bestimmten Richtungen orientierten Aufbaues der Zellulosemoleküle, nach Art ungleichachsiger Kristalle, angewiesen und weiter auf regelmäfsige Anheftung der Farbstoffmoleküle in solcher Weise, dafs nur in bestimmten Richtungen Übertragung der Schwingungen des polarisierten Lichtes von den Zellulosemoleküle auf die Farbstoffmoleküle stattfinden kann. Versa. mit Nitrozellulose u. Zelluloseestern führen mit grofser Wahrscheinlichkeit zu dem Schlusse, dafs bei der Bindung von Farbstoffen Hydroxylgruppen der Zellulose in Betracht kommen. Zellulosefasern, die mit Kongorot gefärbt sind, könnte man als Natriumsalz einer Zelluloseestersäure bezeichnen.

Alkalien und Alkalisalze im Färbeprozefs. Bringt man Fasern von

Flachs oder Baumwolle in Lauge mit mehr als 10% Natriumhydroxyd, so werden diese mercerisiert, dabei geht die Zellulose eine Verb. mit Alkali ein. Durch W. kann den mercerisierten Fasern das Alkali entzogen werden, die Formveränderung bleibt zum gröfsten Teile bestehen. Man hat nun Hydrozellulose, welche sich durch die Leichtigkeit, mit der sie Farbstoffe aufnimmt, und durch besonders satte und reine Färbungen auszeichnet. Mit Benzoazurin blau gefärbte Flachsfasern werden mit 10%ig. Lauge rot. Die Bindung des Farbstoffs auf den Fasern ist aufgehoben, die Löslichkeit hat zugenommen, und mit der Lauge ist der Farbstoff in die anschwellenden Fasern eingedrungen. Fügt man ein wenig W. hinzu, so wird dieses lebhaft rot gefärbt, durch reichlichen Zusatz von W., durch Natriumdicarbonat oder Ammoniumdicarbonat wird die blaue Farbe hergestellt und der Farbstoff wieder auf den Fasern festgelegt. Die Wirkung des Alkali in der Indigoküpe ist in gleicher Weise zu erklären. Bei Benzidinfarbstoffen, bei denen Soda Verwendung findet, tritt in Siedehitze Rötung, als ob NaOH zugefügt wäre, ein, um beim Abkühlen wieder durch Violett in Blau zurückzugehen. Es tritt sehr wahrscheinlich eine Dissociation der Soda ein, u. die hierdurch bedingte zeitweilige Anwesenheit von Ätznatron bringt sowohl Quellung der Fasern hervor, auch hindert sie Umhüllung derselben durch festgelegte Farbstoffmoleküle. Zunächst handelt es sich um Durchtränkung der Fasern mit Farbstofflsg. unter hohem osmotischem Druck, dann folgt Festlegung des Farbstoffs beim Indigo durch Oxydation an der Luft, im anderen Falle durch Neutralisation des Ätznatrons beim Abkühlen.

Das Färben der Wolle und Seide. Wolle und Seide werden am besten in saueren Bädern gefärbt. Die meisten Farbstoffe fallen auf Seide schneller und bei niedrigerer Temperatur an, als auf Wolle. Beide werden leichter von Farbstofflsgg. durchdrungen als pflanzliche Fasern. Die träge Färbung der Wolle scheint nicht der Materie des ganzen Haares eigen, sondern durch Undurchlässigkeit der kutikularen Schuppen bedingt zu sein. Aber auch die Schuppen nehmen Farbstoff auf, allerdings in viel geringerem Mafse, als der fibrilläre Cylinder, der die Hauptteile des Haares ausmacht. Alle gequetschten Stellen von Woolhaar färben sich, in eine neutrale Auflsg. von Malachitgrün gebracht und nach zwei Minuten ausgewaschen, sehr lebhaft, während die unverletzten Partien der Haare ungefärbt bleiben. Mit diesem Färbeverf. könnte eine mechanische Schädigung der Wollhaare in auffallender Weise sichtbar gemacht werden, was eine wesentliche Erleichterung des Aufsuchens von Kunstwolle bedeutet. (Chem.-Ztg. **27**. 1252—54. 23/12. 1903. Delft. Mikrochem. Lab. d. polytechn. Schule.) Woy.

Humphrey Owen Jones u. **Frederick William Carpenter**, *Die Bestimmung des Hydroxylamins.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1394—1400. 31/12. 1903. Cambridge. Chem. Univ.-Lab. — C. **1904**. I. 119.) Henle.

Emilio Gabutti, *Über eine Unterscheidungsreaktion zwischen Chloral und Butylchloral.* Sogen. *Butylchloral*, $CCl_3CH_2CH_2CHO$, wird oft mit dem billigeren Chloral verfälscht. Zum Nachweis des letzteren kann neben dem F. und der B. von Chlf. durch Einw. von Alkalien folgende Rk. dienen: Eine Lsg. von Pyrogallol in reiner 66%ig. H_2SO_4 gibt bei gelindem vorsichtigen Erwärmen mit Chloral eine blaue, mit Butylchloral eine weinrote, mit Gemengen beider, je nach der Menge des Chlorals, eine mehr oder weniger violette bis blaue Färbung. Die Blaufärbung des Chlorals geht auf Zusatz von viel W. in eine gelbbraune, die weinrote des Butylchlorals in eine mehr oder weniger stark violette Färbung, je nach der Menge des W., über. Auf Zusatz von Alkalien oder NH_3 im Überschufs tritt eine hellgelbe, vom Pyrogallol herrührende Färbung auf. Das letztere darf zur Darst. des Reaktivs nur in reiner konz. H_2SO_4 gel. und mufs gegen Feuchtigkeit geschützt auf-

bewahrt werden. (Boll. Chim. Farm. **42**. 777—78. Dezember 1903. Siena. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

W. H. Perkin, *Vereinfachung der Zeiselschen Methode zur Methoxyl- und Äthoxylbestimmung.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1367—71. 31/12. 1903. — C. **1904**. I. 218.) HENLE.

O. v. Spindler, *Citronensäurebestimmung mittels der Kalkmethode.* In den Lehrbüchern findet sich durchgehends die Angabe, daſs das neutrale Tricalciumsalz der Citronensäure $Ca_3 2[C_3H_4(OH)(COO)_3] + 4H_2O$ bei seinem Übergange aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand in W. nahezu oder ganz unl. werde. Auf dieses Verhalten sind sogar quantitative Methoden der Citronensäurebest. gegründet worden. Dem widersprechen aber vom Vf. angestellte Verss. Die kristallinische Fällung des Tricalciumcitrates in kochender Lsg. ist selbst in konz. Lsgg. und bei Ggw. von Chlorammonium nicht quantitativ, wie bisher angenommen wurde, und daher die Kalkmethode zur Best. der Citronensäure ganz unzuverlässig, da die Menge des Nd. von dem Vol. der Lsg. abhängig ist. Das Tricalciumcitrat $+ 4H_2O$ verliert langsam schon bei 100° Kristallw. Dieses Salz enthält, wenn durch Neutralisation von Citronensäure mit $Ca(OH)_2$ gewonnen, stets etwas mehr Calcium, als der Theorie entspricht. (Chem.-Ztg. **27**. 1263—64. 26/12. 1903. Genf.) WOY.

Emil Reiss, *Eine neue Methode der quantitativen Eiweiſsbestimmung.* Der Eiweiſsgehalt des Serums, von Transsudaten und Exsudaten, sowie von Cerebrospinalfl. kann aus dem Brechungskoeffizienten dieser Fll., welcher mit dem von der Firma CARL ZEISS hergestellten Eintauchrefraktometer von PULFRICH bestimmt wird, berechnet werden. Einer vom Vf. vorgeschlagenen Abänderung zufolge genügt ein einziger Tropfen zur Ermittlung des Koeffizienten. Zur Unters. des Serums wird Blut aus der Fingerbeere oder dem Ohrläppchen in eine dünne Kapillare aufgesaugt, welche nach beiderseitigem Verschlieſsen mit Wachs oder Paraffin zur Absonderung des Serums ($^1/_2$—12 Stdn.) stehen bleibt. Dann wird die Kapillare zerbrochen, der Kruorfaden herausgezogen u. das Serum bei 17,5° refraktometrisch untersucht. Die Unterschiede zwischen den Brechungsindizes 1%iger Eiweiſslsgg. und dem des destillierten W. bei 17,5° (1,33320) sind für die verschiedenen Eiweiſskörper des Serums annähernd die gleichen; die Zunahme des Index für 1% Eiweiſs ist beim Euglobulin 0,00230, beim Pseudoglobulin I. 0,00224, beim Pseudoglobulin II. 0,00230, beim kristallisierten Albumin 0,00201 u. beim amorphen Albumin 0,00183. Im Mittel aus 3 Bestst., welche nahe übereinstimmende Werte ergeben, und von denen 2 am menschlichen Blutserum, eine am Pferdeblutserum ausgeführt waren, ergab sich, daſs der Brechungskoeffizient für 1% Eiweiſs des Serums 0,00172 und der für die Nichteiweiſskörper des Serums (Salze, Fett etc.) 0,00272 beträgt. Mit Hilfe dieser beiden Zahlen kann nun, da der Salzgehalt des Serums als nahezu konstant anzusehen ist, und die anderen Nichteiweiſskörper nur in minimaler Menge vorkommen, der Eiweiſsgehalt eines jeden Serums aus seinem Brechungskoeffizienten berechnet werden. Man hat von letzterem nur den Anteil der Nichteiweiſskörper mit 0,00277 und den Brechungsindex für destilliertes W. mit 1,33320 abzuziehen und den Rest durch 0,00172 zu dividieren, um den Prozentgehalt an Eiweiſs zu erfahren. — Der normale Eiweiſsgehalt des menschlichen Serums kann rund zu 7,5—9% angesetzt werden. Ein herabgesetzter Gehalt zeigt sich regelmäſsig bei Patienten, welche durch chronisches Leiden mehr oder weniger heruntergekommen sind; die Art der Krankheit spielt dabei keine Rolle. Umgekehrt kann die Eiweiſsmenge auch bei schweren Affektionen eine normale sein, wenn nur der Ernährungszustand ein guter ist. Dasselbe gilt auch für akute Infektionskrankheiten, wie

Typhus abdominalis; hier ist aufserdem ein Zusammenhang mit der Fieberkurve zu konstatieren, da mit dem Aufhören des Fiebers der Eiweifsgehalt mehr oder weniger rasch den normalen Wert erreicht. In Übereinstimmung mit diesen Befunden sinkt der Eiweifsgehalt auch im Hungerzustande, nach 36-stdg. Hungern z. B. um 0,88%. Nur bei Nephritis mit Ödemen findet ein regelmäfsiges Sinken des Eiweifsgehaltes statt, er erreicht beim Auftreten der Ödeme die geringsten, überhaupt beobachteten Werte, bis 4,87%, um mit dem Schwinden der Ödeme wieder anzusteigen. — Bei Ex- und Transsudaten gibt die Methode weniger gute Resultate, welche bis zu $^1/_2$% von den durch Wägung des koagulierten Eiweifses ermittelten Werten abweichen. Es liegt dies daran, dafs hier die Brechungsindizes für 1% Eiweifs u. für die Nichteiweifskörper innerhalb weiterer Grenzen schwanken als beim Serum, und zwar in 4 Beststt., erstere von 0,00168—0,00197, letztere von 0,00200—0,00283. Für genauere Beststt. ist daher der Brechungsindex in Trans- und Exsudaten vor und nach dem Kochen auszuführen und aus der Differenz der Eiweifsgehalt zu berechnen. — Für die Berechnung des Eiweifsgehaltes in der Cerebrospinalfl. wurde der beim Serum ermittelte Brechungsindex für Eiweifs zu Grunde gelegt und die Brechungsindizes vor und nach dem Aufkochen bestimmt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 18—29. 29/12. 1903. Strafsburg i. E. Medizin. Klinik.) KRÜGER.

M. Siegfeld, *Über den Gebrauch des Amylalkohols bei der Milchfettbestimmung nach Gerber.* VAN HAARST hat (Z. f. angew. Ch. **16**. 773; C. **1903**. II. 640) darauf hingewiesen, dafs bei der GERBERschen Methode infolge Gebrauchs ungeeigneten Amylalkohols bis 0,95% zu viel Fett gefunden worden sei. Vf. hat mit einem von E. MERCK gelieferten Amylalkohol D^{15}. 0,815 die gleiche Beobachtung gemacht. Der Kp. dieses Amylalkohols entsprach jedoch nicht der GERBERschen Vorschrift. Bei Behandlung mit W. u. H_2SO_4 in den bei der GERBERschen Methode gegebenen Verhältnissen schied sich ein hellgelbliches Öl, D. 1,5 ab, Kp. 169—170°, einigermafsen auf die Formel $C_5H_{12}O$ stimmend. Dafs H_2SO_4 stets auf Amylalkohol einwirkt, auch in der Verd. der GERBERschen Arbeitsweise, bestätigten diesbezügliche Verss. Vermutlich tritt gleichzeitig Wasserentziehung und Oxydation ein unter B. unl. oder besser gesagt swl. Prodd., deren Menge jedoch nur bei Einw. von höherer Temperatur grofs genug ist, um sich freiwillig abzuscheiden, nicht jedoch auch bei stundenlanger Einw. bei 60—70°. Nach längerer Einw. bei 60—70° zeigt die Fettschicht aber eine Vermehrung als Zeichen, dafs das Fett die Zers. Prodd. herauszieht. Vf. hat eine gröfsere Zahl von Amylalkoholproben auf ihre Gebrauchsfähigkeit geprüft, auch andere Lieferungen von MERCK, sie aber als für gut brauchbar befunden, so dafs nur in dem oben erwähnten Falle eine besondere Verunreinigung vorgelegen zu haben scheint. Die im Amylalkohol liegende Fehlerquelle der GERBERschen Methode läfst sich mit Leichtigkeit vermeiden. Vf. zieht diese Methode jeder anderen Schnellmethode vor. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1217—20. 22/12. 1903. Hameln. Milchwirtschaftl. Institut.) WOY.

E. Dowzard, *Die Bestimmung von Morphin im Opium und in der Opiumtinktur.* Die nachstehend beschriebene Methode wird vom Vf. derjenigen der B. P. vorgezogen: 8 g des zu untersuchenden Opiums übergiefst man in einem 200-ccm-Kolben mit 100 ccm W., erwärmt den mit einem Gummistopfen verschlossenen Kolben unter häufigem Schütteln eine Stunde lang, bezw. so lange, bis die M. völlig zerfallen ist, in 80—90° h. W., läfst darauf abkühlen, setzt 3 g gelöschten Kalk zu und schüttelt während 1—2 Stdn. häufig. Man filtriert den Inhalt des Kolbens, gibt 51,6 ccm des Filtrats (= 4 g Opium) in einen 200-ccm-Kolben, setzt 5 ccm 90%ig. A., 30 ccm Ä. und 2 g NH_4Cl zu und schüttelt 30 Minuten lang.

Nach 12-stünd. Stehen bringt man das Morphin auf ein glattes Filter, spült und wäscht mit Morphinw. nach, löst den Inhalt des Filters in 20 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 und titriert mit $^1/_{10}$-n. NaOH in Ggw. von Methylorange. 1 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 = 0,0283 g Morphin. — Das Verf. der B. P. zur Best. des Morphins in Opiumtinktur ist, wie Vf. ausführt, insofern fehlerhaft, als das Gemisch von 80 ccm Tinktur und 3 g gelöschtem Kalk nicht auf 85, sondern nur auf 81,9 ccm aufgefüllt werden sollte. Man verfährt besser wie folgt: 100 ccm Tinktur dampft man im Wasserbade auf etwa 30 ccm ein, setzt zum abgekühlten Rückstand 3 g gelöschten Kalk, verreibt die M. mit einem Pistill, führt sie in ein 100-ccm-Meſsglas über, füllt mit W. auf 100 ccm auf, setzt noch 2 ccm W. zu, läſst etwa eine Stunde unter häufigem Schütteln stehen, filtriert und verarbeitet 50 ccm des Filtrats wie oben angegeben. (Pharmaceutical Journal [4] **17**. 909—10. 19/12. 1903.) DÜSTERBEHN.

Paul Gulden, *Die Analysen der Gerbstoffe.* Trotz der vom Internationalen Verein der Lederindustriechemiker 1897 in London getroffenen Vereinbarungen für die Unters. der Gerbstoffe sind die Abweichungen der Gerbstoffanalysen immer noch sehr hoch. Selbst bei peinlichster Innehaltung der Vorschriften u. Benutzung derselben Extraktproben u. derselben Analysierungsmaterialien haben sich bei einer von 13 Laboratorien an 5 Extraktproben vorgenommenen vergleichenden Untersuchungsreihe Differenzen bis 10% gezeigt. Infolgedessen hat sich die deutsche Quebrachoextraktindustrie entschlossen, nur noch die Analysen dreier namhaft gemachter Laboratorien anzunehmen. (Z. f. angew. Ch. **17**. 3—8. 1/1. 1904. 27/11. 1903. Leipzig.) WOY.

W. E. Ridenour, *Katechu.* Vf. hat eine Reihe von Katechuproben nach den Angaben des SADTLERschen Handbuches der Organisch-Technischen Chemie auf den Aschen- und Tanningehalt, sowie auf eine Beimengung von Stärke, Blut und Dextrin untersucht, ferner an diesen Proben die Rk. mit $FeCl_3$ studiert und ihre Löslichkeit in A., Ä., Aceton, Paraldehyd, Amylalkohol, Methylalkohol und W. bestimmt. Nach seiner Ansicht ist das Katechu nach zweierlei Richtung hin zu untersuchen, je nachdem ob es für die Gerberei oder medizinische Zwecke, oder ob es für die Färberei bestimmt ist. Im ersteren Fall sei der Aschen- und Tanningehalt und die Löslichkeit in Äthyl- oder Methylalkohol zu bestimmen, im letzteren Fall könne nur ein Färbevers. Aufschluſs über die Güte des Prod. geben. — Zur Abscheidung und Reinigung des *Tannins* erschöpft man das Katechu mit Aceton, dampft die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in h. W., läſst abkühlen, verd. die Lsg. so lange mit W., bis kein Nd. mehr entsteht, äthert das Filtrat zur Entfernung des Katechins aus und entzieht der Fl. das Tannin durch Essigäther. Nach Entfernung des Essigäthers nimmt man den Rückstand wieder in W. auf, verd., bis kein Nd. mehr entsteht, entzieht dem Filtrat das Tannin von neuem durch Essigäther und wiederholt diesen Reinigungsprozeſs so oft, bis das Tannin in W. völlig l. ist. Das reine Tannin zeigt die Rk. eines eisengrünenden Gerbstoffes. (Journ. Franklin Inst. **156**. 417—24. Dez. 1903.) DÜSTERBEHN.

O. Bender, *Zur Prüfung von Kohlen.* Die Verkokungsprobe bietet eine ausgezeichnete Handhabe, um das Verhalten einer Kohlensorte auf dem Roste vorher beurteilen zu können. Meist wird jedoch diese Probe nur mit feingepulvertem Material vorgenommen. Das genügt aber nicht, vielmehr muſs man auch gröſsere Stücke verkoken, da diese oft ein ganz anderes Verhalten zeigen. Während z. B. Anthrazit in fein gepulvertem Zustande verkokt ein vollständig zusammenhangloses Pulver hinterläſst, so daſs er bei uns als im Hochofen unbrauchbar gilt, behielten Stücke von einigen Kubikzentimetern Gröſse bei der Verkokung ihre Form durchaus bei. Die Verkokung in Stücken gibt namentlich darüber gute Aufklärung, ob eine

Kohle sich für Plan- oder für Treppenroste eignet. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1227—29. 22/12. 1903. Wiesbaden.) Woy.

Technische Chemie.

Hermann Rabe, *Temperaturregelung in Bleitürmen.* Vf. bespricht die Anwendung des von ihm konstruierten Flüssigkeitsverteilers (Z. f. angew. Ch. **16**. 437; C. **1903**. I. 1446) auf Bleitürme. (Z. f. angew. Ch. **17**. 8—9. 1/1.) Woy.

Martin Freund, *Über eine eigenartige Zerstörung von Wasserleitungsröhren.* In Frankfurt a. M. sind in den letzten Jahren wiederholt Brüche an Wasserleitungsröhren vorgekommen, bei welchen eine eigenartige Veränderung des Eisens beobachtet wurde. Ein übersandtes Rohrstück zeigte Löcher von Taler- bis Handgröße, die in einer Linie lagen. An den Rändern der zerfressenen Stellen fand sich an Stelle von metallischem Eisen eine dichte, dunkelgraue, graphitartig sich anfühlende, weiche M. vor. Dieselbe ließ sich mit dem Fingernagel ritzen u. mit dem Messer leicht schneiden. Die graphitartige M. entwickelt mit HCl lebhaft unreinen H, mit flüchtigen KW-stoffen u. etwas H_2S, aber nicht CO_2. Etwa $^1/_3$ ist in HCl unl. Die bei 105° getrocknete M. enthielt 46,18% Fe, 15,00% P_2O_5, 20,00% SiO_2, 8,10% C und ließ sich gruppieren zu 10,4% freies Fe, 37,1% $Fe_2P_2O_7$, 44,0% $FeSiO_3$, 8,1% C = 99,6%. Durch Vergleichen mit der Zus. unzerstörter Partien des Eisenrohrs wurde dargetan, daß die Gesamtmenge der P_2O_5 und SiO_2, dem P-, resp. Si-Gehalt des Fe entstammt, und daß von diesen SS. nichts aus dem umgebenden Erdreiche in die korrodierten MM. hineingelangt ist. Die D. des Roheisens war 7,2, die der korrodierten M. 3,8. Die Beschaffenheit des die Rohre einhüllenden Erdbodens kann die auf einem kräftigen Oxydationsvorgange beruhende Veränderung des Gußeisens nicht verursacht haben. Höchstwahrscheinlich sind vagabundierende Ströme die Veranlassung der Zerstörung. Wurde unzerstörtes Eisen der Rohre unter Benutzung eines Platinbleches als Kathode und einer verd. NaCl- oder Gipslsg. als Elektrolyten der Einw. eines Stromes überlassen, so bedeckt sich das Eisen schon nach kurzer Zeit mit einer schwarzgrauen weichen graphitartigen M. von der D. 3,31, die 56,0% Fe, 12,1% P_2O_5, 16,4% SiO_2 und 9,3% C enthielt, also der obigen M. sehr ähnlich zusammengesetzt war. Vf. teilt ferner eine Reihe in der Literatur bekannt gegebener ähnlicher Beobachtungen mit. (Z. f. angew. Ch. **17**. 45—48. 8/1. Frankfurt a. M. Chem. Lab. des physik. Vereins.) Woy.

Otto Mühlhaeuser, *Über das Nachpressen der Steine und über den Einfluß des Wassergehaltes beim Pressen.* Die nachgepreßten Steine nehmen einen kleineren Raum ein, als die einfach verformten Steinchen. Vol. und Porosität der Steine hängt in quantitativer Hinsicht vom W.-Gehalt der der Pressung unterworfenen M. ab. Mit je geringerem W.-Gehalt die M. nachgepreßt wird, ein desto kleineres Vol. nimmt auch der Preßling ein, desto dichter wird der Stein ausfallen. Es besteht eine Grenze im W.-Gehalt, über welche hinaus die Dichtigkeit der M. durch Pressen nicht zunimmt. Beim Brennen schwinden gepreßte, wie nicht nachgepreßte Steine etwa um gleichviel. Das Schwinden im Feuer wird durch das Nachpressen nicht vermindert. (Z. f. angew. Ch. **16**. 1224—27. 22/12. 1903.) Woy.

F. Kiessling, *Über die Verhüttung von Zinkerzen mit Chlornatrium.* Besonders bei der Verhüttung komplexer Zinkerze (Colorado, Brokenhill, Bolivia) stört die Bildung großer Mengen oxydischer Prodd. und Zinkstaubs, bei deren Wiederverhüttung Verluste von 30—35% des Zinkgehalts unvermeidlich sind. Diese un-

angenehme Erscheinung läfst sich durch Zusatz von 0,5—0,8% Kochsalz zum Teil beseitigen. So wurden in dreietagigen Öfen mit 240 Muffeln bei einer Charge von 10000 kg Erz (Colorado und Brokenhill je zur Hälfte) mit 43% Zink und einem Reduktionskohlenzusatz von 3500 kg im 8-tägigen Durchschnitt für jede Reduktionsperiode 832 kg oxydische Prodd. und 450 kg Zinkstaub erhalten, welche Zahlen sich bei Zusatz von 0,5% Kochsalz auf 360, bez. 240 kg erniedrigten. Die hierbei entstehenden chemischen Vorgänge sind unbekannt, die Hauptwirkung scheint dem Natrium zuzufallen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **62**. 613—14.) ETZOLD.

G. Kroupa, *Die Kupfergewinnung mit Hilfe des Konverterprozesses.* Vf. gibt einen Auszug aus **P. Janettaz**, *Les convertisseurs pour cuivre* (Mémoires de la société des ingénieurs civils de France, Paris 1902). Es wird versucht, eine gründlichere Erklärung der beim Verblasen des Kupfersteins in der Birne stattfindenden Rkk. zu finden und die beim Konvertieren des Kupfers erreichten Temperaturen zu messen. Die Erörterungen beziehen sich speziell auf den Betrieb des DAVIDschen Konverters zu Eguilles. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **51**. 695—99. 715—18.) ETZOLD.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

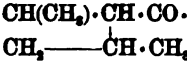
Kl. 8k. Nr. 148501 vom 15/4. 1903. [28/1. 1904].

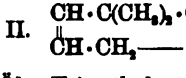
H. A. G. Schumacher, Kiel, *Verfahren zur Erzeugung eines Rosa auf Indigo.* Zur Erzeugung eines Rosa auf Indigo in der Blaudruckerei setzt man dem zum Aufdruck der Muster benutzten Reservepapp bekannter Zus. „*Thiasinrot R*“ (Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik) zu, welcher Papp nach Erzeugung der Grundfarbe durch Absäuern und Wässern entfernt wird.

Kl. 12o. Nr. 148206 vom 26/9. 1902. [28/1. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Cyklohexencarbonsäuren und deren Estern.* Gemäfs Patent 148207 (nachstehend) erhält man bei der Darst. von Oxycyklohexancarbonsäuren aus Cyklohexenoncarbonsäuren als Nebenprodd. Cyklohexencarbonsäuren, u. zwar ist es dort das Natriumäthylat, bezw. das Ätznatron, welches in der Wärme den gedachten Oxycarbonsäuren langsam W. entzieht. Diese Wasserabspaltung erfolgt leichter und vollständiger direkt oder indirekt, wenn man die Oxycyklohexancarbonsäuren oder deren Derivate mit bestimmten sauren Agenzien, wie Phosphorsäureanhydrid, Phosphorchlorid, Kaliumbisulfat u. a., behandelt.

Dimethylcyklohexencarbonsäureester, aus Dimethyloxycyklohexancarbonsäureester vom Kp_{16}. 144—146° (vgl. Patent 148207, nachstehend), ist ein farbloses, dünnfl. Öl von angenehmem Blumengeruch; Kp_{12}. 89—91°. Aus dem Ester erhält man durch Verseifen mit alkoh. Kali Dimethylcyklohexencarbonsäure (I.), ein

I. 

II. 

dickes, in der Kälte kristallinisch erstarrendes Öl. Trimethyloxycyklohexancarbonsäureester vom Kp_{17}. 150—154° gibt mit Phosphortrichlorid u. Chinolin den Phosphorigsäureester von Trimethyloxycyklohexancarbonsäureester, ein dickes, farbloses

Öl, das beim Erhitzen auf 165—185° im Vakuum glatt in phosphorige S. und *Trimethylcyklohexencarbonsäureester* zerfällt, der überdestilliert als farbloses, dünnfl. Öl, Kp_{13}. 95—98°. Die durch Verseifen mit alkoh. Alkali aus dem Ester gewonnene Trimethylcyklohexencarbonsäure (wahrscheinlich ein Gemenge von II. und III.) ist ein dickes, farbloses Öl, Kp_{15}. 140—142°, erstarrt beim Erkalten langsam

III. $CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\cdot OH$ / $CH:CH$——$CH\cdot CH_3$ IV. $CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO$ / $O\cdot CH$—CH_2—$CH\cdot CH_3$

zu einer farblosen Kristallm.; die S. ist isomer mit α- und β-Cyklogeraniumsäure. Beim Destillieren von Trimethyloxycyklohexancarbonsäure, Kp_8. 176—178°, mit Kaliumbisulfat im Vakuum geht bei 110—130° (12 mm) ein Öl über, das aus nahezu gleichen Teilen Lakton (IV.) und Trimethylcyklohexencarbonsäure besteht. Bei der Darst. der letztgenannten S. kann auch der Trimethyloxycyklohexancarbonsäureester durch Bromwasserstoff zunächst in Trimethylbromcyklohexancarbonsäureester, ein schweres Öl, übergeführt u. dieses mit alkoh. Kalium behandelt werden. — Die Cyklohexencarbonsäuren und deren Derivate sollen als Riechstoffe u. als Vorprodd. zur Darst. von Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 148207 vom 26/9. 1902. [28/1. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxycyklohexancarbonsäuren und Oxycyklohexancarbinolen.* Behandelt man Cyklohexenoncarbonsäure vom Typus I. oder deren Ester mit reduzierenden Agenzien, so entstehen Oxycyklohexancarbonsäuren (II.) u. Oxycyklohexancarbinole

I. $C\cdot C\cdot C\cdot CO(OH)$ / $OC\cdot C:C$ II. $C\cdot C\cdot C\cdot CO\cdot OH$ / $(HO)HC\cdot C\cdot C$

(Terpenglykole, III.) So erhält man aus *Dimethylcyklohexenoncarbonsäureester*, Kp_{17}. 152—154° (IV. Liebigs Ann. **281**. 109), bei der Einw. von Natrium u. A. *Dimethyl-*

III. $C\cdot C\cdot C\cdot CH_2\cdot OH$ / $HO\cdot H\cdot C\cdot C\cdot C$ IV. $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO(OC_2H_5)$ / $CO\cdot CH$═══$C\cdot CH_3$

oxycyklohexancarbonsäure (V.) und *Dimethyloxycyklohexancarbinol* (VI.). Die rohe Oxysäure besteht aus einem Gemisch von zwei geometrisch isomeren Oxysäuren

V. $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot OH$ / $(OH)CH\cdot CH_2$——$CH\cdot CH_2$ VI. $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2(OH)$ / $(OH)CH\cdot CH_2$——$CH\cdot CH_3$

und wenig Dimethylcyklohexencarbonsäure (vgl. Patent 148206, vorstehend). Die Oxysäure zeigt grofse Neigung zur Laktonbildung; beim Destillieren im Vakuum spaltet die eine Modifikation der S. sehr leicht, die andere erst bei höherer Temperatur u. langsam W. ab, unter B. von zwei verschiedenen Laktonen, von denen das eine flüssig (vermutlich δ-Lakton), das andere fest (vermutlich γ-Lakton) ist. Beide Laktone besitzen dieselbe Zus. $C_9H_{14}O_2$ und dieselben Kpp. (129—131° bei 12 mm). In kohlensauren Alkalien sind sie unl.; beim Kochen mit ätzenden Alkalien gehen sie langsam in Lsg. Die Ester der Dimethyloxycyklohexancarbonsäure können nach den üblichen Esterifizierungsmethoden erhalten werden. Der Äthylester, $C_8H_{14}(OH)CO(OC_2H_5)$, aus dem K-Salz u. Jodäthyl, ist ein dickflüssiges, farbloses Öl, Kp_{16}. 144—146°. Aus dem reinen Ester gewinnt man durch Verseifen mit alkoh. Kali die Dimethyloxycyklohexancarbonsäure (Gemenge zweier geometrisch isomeren Modifikationen) als farbloses, zähes Öl, l. in W., das in Sodalsg. durch Permanganat in der Kälte nicht entfärbt wird. *Dimethyloxycyklohexancarbinol* (VI.) ist ein äufserst zähflüssiger Sirup, Kp_{14}. 159—161°, ll. in W.; besteht

auch aus zwei geometrisch isomeren Verbb., es bildet mit Essigsäureanhydrid eine ölige Diacetylverb., $C_{12}H_{22}O_4$, Kp_{12}. 160°; mit W. nicht mischbar. Das rohe Oxycarbinol enthält eine kleine Menge *Dimethylcyklohexencarbinol* u. *Dimethylcyklohexancarbinol*, deren Säureester Öle von angenehmem Blumengeruch bilden. *Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester* (VII.) (vergl. Patent 148080; C. **1904**. I. 328) gibt bei der Reduktion mit Natrium und A. *Trimethyloxycyklohexancarbonsäure* (VIII.) und

VII. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO(OC_2H_5)$ / $CO \cdot CH{=}C \cdot CH_3$

VIII. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot OH$ / $CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)$

Trimethyloxycyklohexancarbinol (IX.), u. zwar im Verhältnis von 3 Tln. S. zu 1 Tl. Carbinol. Die rohe Trimethyloxycyklohexancarbonsäure ist ein farbloser, äufserst zäher Sirup, Kp_8. 176—178°. Cis-Trimethyloxycyklohexancarbonsäure bildet farblose, glänzende Prismen, F. 141—143°, ll. in Wasser und Bzl.; beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat entsteht ein Lakton, das aus Lg. in Blättchen kristallisiert, F. 56 bis 57°, Kp_9. 122—123°. Trans-Trimethyloxycyklohexancarbonsäure bildet würfelähnliche, glänzende Kristalle, F. 151—153°, wl. in W. und Bzl.; beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat entsteht Trimethylcyklohexancarbonsäure. Der Äthylester, $C_9H_{16} \cdot (OH)CO \cdot (OC_2H_5)$, aus dem Säuregemisch dargestellt, ist ein dickflüssiges, farbloses Öl, Kp_{17}. 150—154°; gibt mit BECKMANNscher Lsg. *Trimethylketocyklohexancarbonsäureester* (X.), ein dünnes, farbloses Öl, Kp_{12}. 132—133°.

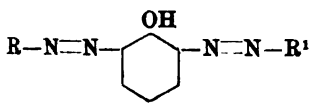
IX. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$ / $CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)$

X. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ / $CO \cdot CH_2{-}{-}CH \cdot CH_3$

Trimethyloxycyklohexancarbinol (IX.) wird von dem unveränderten Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester durch längeres Kochen mit alkoh. Kali befreit. Es ist ein äufserst zähflüssiger Sirup, Kp_{7-8}. 150—155°; wl. in W. und besteht aus zwei geometrisch isomeren Modifikationen, von denen die eine aus h. Bzl. in farblosen Kristallen erhalten wird, F. 92—93°; Kp_8. 152°. — *Trimethylcyklohexenoncarbonsäure*, aus dem Ester durch Verseifen mit alkoh. Kali, bildet Kristalle, die beim Schmelzen oder beim Kochen mit W. oder Alkalien in Kohlensäure und Isophoron zerfallen. Die S. gibt bei der Reduktion mit Natrium oder Natriumamalgam oder bei der elektrolytischen Reduktion Trimethyloxycyklohexancarbonsäure, allerdings in geringerer Ausbeute als der Ester. In der Patentschrift ist auch noch die Reduktion des Esters in saurer Lsg. mit Zink etc. beschrieben. Die verschiedenen Verbb. sollen als Riechstoffe und als Vorprodd. zur Darst. von Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 22a. Nr. 148212 vom 5/11. 1900. [23/1. 1904].

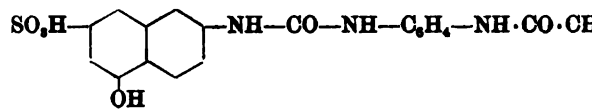
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstelluny von gemischten Disazofarbstoffen für Wolle aus o,o-Diamidophenol-p-sulfosäuren.* Es hat sich ergeben, dafs die beiden Diazogruppen der o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure (vergl. Patentschriften 147880 und 148213; S. 135 und 414) befähigt sind, nacheinander sich mit verschiedenen Komponenten zu vereinigen. Als Zwischenprodd. entstehen o-Diazo-o-oxyazoderivate, die auch in der Weise hergestellt werden können, dafs man die entsprechenden o-Nitro-o-oxyazofarbstoffe reduziert und diazotiert. Man erhält wertvolle Farbstoffe nebenstehender allgemeiner Konstitution, welche Wolle in braunroten bis tiefbraunen Nuancen färben u. auf der Faser mit Metallsalzen aufserordentlich echte braune bis schwarze Lacke bilden. Man erhält die neuen Farbstoffe am besten, indem man zur essigsauren Lsg. von 1 Mol. der Tetrazoverb. 1 Mol. der einen Komponente zusetzt u. dann,



wenn diese erste Kombinaton beendet ist, die Farbstofflsg. einlaufen läfst in die soda-, bezw. ätzalkal. Lsg. der zweiten Komponente. Kuppelt man an zweiter Stelle ein Phenol, Naphtol oder Dioxynaphtalin, d. h. einen in Soda unl. Körper, so empfiehlt es sich, die essigsaure Lsg. des Diazoazokörpers erst mit Soda zu neutralisieren, bezw. schwach alkal. zu machen u. dann die Lsg. des betreffenden Körpers in Ätznatron hinzuzugeben. Die *o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure* (vgl. auch S. 414) kann man auch gewinnen durch Reduktion der *o,o-Dinitrophenol-p-sulfosäure* mit Zinkstaub und Salzsäure. Die Lsg. der S. entfärbt sich schnell, und man erhält das salzsaure Salz der o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure, welches in der Lsg. direkt durch Versetzen mit den erforderlichen Mengen Natriumnitrit und Salzsäure in die tiefgelb gefärbte Tetrazoverb. übergeführt werden kann. Auf Zusatz von Oxydationsmitteln färben sich die Lsgg. der o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure tiefbraun. In fester Form kann man diese S. gewinnen, indem man die konz. Lsg. eines Salzes derselben mit essigsaurem Natrium neutralisiert. Auf Zusatz von Kochsalz fällt die o,o-Diaminophenol-p-sulfosäure in weifsen Kristallflitterchen aus, welche sich in der Luft allmählich dunkler färben.

Kl. 22a. Nr. 148505 vom 11/3. 1902. [26/1. 1904].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen aus Acet-p-amidophenyloxynaphtylharnstoffmonosulfosäure.* Die aus 1 Mol. *2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure* und 1 Mol. *p-Aminoacetanilid* in wss. Lsg. durch Behandeln mit Phosgen darstellbare *p-Acetaminophenyloxynaphtylharnstoffsulfosäure* von der Konstitution:



liefert beim Kuppeln mit Diazoverbb. substantive Monoazofarbstoffe, welche sich neben guter Säureechtheit durch ganz hervorragende, zum Teil bisher unerreichte Lichtechtheit auszeichnen. Die Nuancen variieren von orange bis blaurot je nach der Natur der angewendeten Diazoverb. Erhitzt man diese Monoazofarbstoffe mit verd. Natronlauge, so zerfällt das Farbstoffmolekül unter Abspaltung von Kohlensäure in den betreffenden Monoazofarbstoff der 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure und p-Aminoacetanilid, bezw. dessen Verseifungsprodukte: Essigsäure und p-Phenylendiamin. Die neue S. ist in reinem Zustande ein weifses, bezw. graues Pulver, wl. in k., leichter l. in h. W. Das Natriumsalz ist sll. Auf Zusatz von Salzsäure zur verd. wss. Lsg. des Natriumsalzes wird die freie S. sofort in grauen Flocken gefällt. Beim Kochen mit verd. Natronlauge zerfällt auch sie in Kohlensäure, 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure, p-Phenylendiamin und Essigsäure.

Kl. 22a. Nr. 148542 vom 11/1. 1903. [26/1. 1904].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Polyazofarbstoffen.* Baumwolle direkt färbende Polyazofarbstoffe von grofser Intensität und lebhafter Nuance erhält man, wenn man die aus diazotierter *Triaminobenzolazobenzolsulfosäure*, bezw. die *Triaminobenzolazotoluolsulfosäure* (die man vorteilhaft durch Einw. von diazotiertem Acetyl-p-phenylendiamin oder dessen Sulfosäure auf m-Phenylendiamin, bezw. m-Toluylendiamin, bezw. deren Sulfosäure und hierauf folgendes Verseifen erhält) durch Kuppeln mit γ-Amidonaphtolsulfosäure erhältlichen Disazofarbstoffe nach dem Tetrazotieren mit 2 Mol. m-Toluylendiamin vereinigt.

Kl. 22b. Nr. 148306 vom 21/2. 1902. [23/1. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 137566 vom 20/12. 1900; vgl. C. **1903**. I. 113.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe.* Bei dem Verf. des Hauptpat. können nun an Stelle der Nitroanthrachinonderivate auch Oxyanthrachinone zur Verwendung gelangen, da diese befähigt sind, leicht, z. B. schon beim Erhitzen in wss. Lsg., mit Sulfosäuren aromatischer Amine unter Bildung wasserlöslicher Farbstoffe zu reagieren. So liefert z. B. *Purpurin* beim Erhitzen mit sulfanilsaurem Natrium in wss. Lsg. auf 190—200° C. einen in k. W. swl., in h. zll. Farbstoff, welcher ungebeizte Wolle in roten, chromgebeizte Wolle in blauvioletten bis blauschwarzen Tönen anfärbt. Ähnliche Farbstoffe werden bei Verwendung von *Chinizarin* und *Alizarinbordeaux* erhalten.

Kl. 22f. Nr. 148506 vom 28/5. 1903. [21/1. 1904].

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer bis blauschwarzer Farblacke.* Es hat sich gezeigt, daſs der gemäſs Pat. 92012 (vgl. C. **97**. II. 455) aus *2,5,7-Diazonaphtolsulfosäure* durch Behandeln mit Alkalien darstellbare, an sich nicht brauchbare Farbstoff zur Herst. von blauen bis blauschwarzen *Farblacken* vorzüglich geeignet ist, was entweder geschieht, indem man den fertigen Farbstoff auf einem Substrat (z. B. Tonerdehydrat, Gips, Schwerspat oder auf Gemischen derselben) niederschlägt, oder indem man die Darst. des Farbstoffes und seine Fixierung auf einem Substrat gleichzeitig und in einer Operation vornimmt. Die so erhaltenen Lacke sind sehr farbkräftig und besitzen eine vorzügliche Säure-, Kalk- und Lichtechtheit.

Kl. 22g. Nr. 148214 vom 10/5. 1903. [12/1. 1904].

C. Leuchs & Co., Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Farbstiften.* Bindet man Farben wie *Graphit* mit Harzen zur Herst. von Farbstiften, so färben letztere schlecht ab, indem das harzige Bindemittel jedes einzelne Graphitteilchen imprägniert und die Farbabgabe beeinträchtigt. Wird daher verhindert, daſs das Harz den Graphit imprägniert, so müssen auch unter Verwendung von Harz als Bindemittel gut abfärbende Farbstifte erhalten werden. Erreicht wird dies nun dadurch, daſs die Farben vor dem Vermischen mit *Harz* (*Kopal*, *Mastix*, *Kolophonium*) mit *Glycerin* angefeuchtet werden. Die Harze werden in feinster Verteilung benutzt, was entweder durch Naſsmahlen oder durch Fällen einer alkal. Harzlsg. mit SS., Waschen und Pressen erzielt wird. Als Farbstoffe können auſser Graphit alle stark abfärbenden, in W. unl., anorganischen oder organischen, natürlichen und künstlichen Farben oder Gemische dieser, wie *Eosin*, *Berlinerblau*, *Indulin*, *Anilinviolett*, *Anilingrün*, *Eisenhydroxyd*, verwendet werden, die auf das Harz und das Glycerin chemisch ohne Wirkung sind. Sind diese Farben stark einsaugend, so ist ein weniger einsaugender Körper, beispielsweise Talk, beizugeben. Der Farbstoff wird mit dem Glycerin und hierauf mit dem wss. Harzpreſskuchen innig vermischt, das Gemenge an der Luft getrocknet und durch heiſses Pressen in die Stiftform gebracht.

Kl. 22i. Nr. 148480 vom 19/3. 1902. [15/1. 1904].

Max Maetschke, Berlin, *Verfahren zur Herstellung klarer Agarlösungen.* Zur Herst. klarer Agarlsgg. gröſserer Konzentration erwärmt man *Agaragar* in Ggw. geringer Mengen (nicht über 1,5% der trockenen Agarsubstanz) organischer SS. wie *Citronensäure* unter Druck, wobei völlige Lsg. ohne wesentliche Inversion eintritt, und sich die trübenden Verunreinigungen abscheiden, bezw. zusammenballen, so daſs nach dem Filtrieren durch ein Heiſsfilter eine völlig wasserklare Lsg.

resultiert, welche zwischen 35—40° zu einer klaren festen *Gallerte* erstarrt und namentlich zur Herst. *photographischer Schichten* geeignet ist.

Kl. 23b. Nr. 148168 vom 1/5. 1900. [15/1. 1904].

Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Harzöle.* Das rohe *Harzöl* wird mit überschüssiger Natronlauge unter Anwendung von direktem Dampf, ähnlich wie dies schon im Pat. 122451 für die Verarbeitung von Mineral-, Teer- und Harzölgemischen beschrieben wurde, gekocht, worauf die alkal. Harzölmischungen einer Nachbehandlung mit Druckluft oder Ozon bei Temperaturen von 95—110° so lange unterworfen werden, bis eine klare Leg. eintritt.

Kl. 23d. Nr. 148062 vom 20/1. 1903. [16/1. 1904].

Karl Hartl jun., Wien, *Verfahren zur Überführung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure.* Die Rohmaterialien (*Ölsäure*) werden zunächst der *Destillation* mit *überhitztem Wasserdampf* unterworfen und erst hierauf in üblicher Weise mit *konzentrierter Schwefelsäure* behandelt. Da die destillierten *Fettsäuren* frei von organischen Verunreinigungen (Farbstoffen) sind, wirkt der nachträgliche Schwefelsäurezusatz nun nicht mehr verkohlend, bezw. intensiv schwarz färbend wie bisher auf die Fettsäuren ein. Diese intensive Färbung konnte man bisher nur durch nachträgliche Dest. entfernen, wobei aber die durch die vorangegangene Einw. der Schwefelsäure gebildete *Oxystearinsäure* in *Isoölsäure* und fl. Ölsäure zerfällt, und zwar wird ungefähr die Hälfte der Oxystearinsäure in fl. Ölsäure, d. h. in ein minderwertiges, für die Kerzenfabrikation ungeeignetes Produkt zurückverwandelt.

Kl. 85b. Nr. 147348 vom 25/6. 1902. [16/1. 1904].

A. L. G. Dehne, Halle a. S., *Verfahren zur Wasserreinigung durch Fällmittel.* Das Fällmittel (Soda, Kalk, schwefelsaure Tonerde, Kieserit) wird nicht mehr, wie bisher, auf einmal zugesetzt, infolge dessen oft schlecht filtrierende Ndd. erhalten wurden, sondern es wird zunächst nur ein Teil derselben dem Zulauf des zu reinigenden W. zugesetzt. Hierdurch wird die gröfste Menge der suspendierten Unreinigkeiten in Form von schmutzigen Flocken ausgeschieden u. durch geeignete Wasserführung (durch Klärbassins etc.) zum Absetzen gebracht. Dem so vorgeklärten W. wird dann der andere Teil des fertigen Reinigungsmittels zugeführt, der die letzte Ausfällung bewirkt; die hierbei entstehenden reineren Schlammflocken lassen eine schnelle Filtration zu, die ein blankes W. liefert.

Kl. 85b. Nr. 147652 vom 31/7. 1902. [28/1. 1904]

Eduard Krause, Düsseldorf, *Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Chemikalien für die Wasserreinigung mit Hilfe von Druckluft.* Um beim Auflösen von für die Wasserreinigung zu verwendenden *Ätzkalk* oder *Ätzbaryt* einen Verlust durch B. der für die Wasserreinigung unwirksamen kohlensauren Salze möglichst zu vermeiden, wird die zum Aufwirbeln des Lösungswassers verwendete und dadurch kohlensäurefrei gewordene Druckluft aufgefangen und immer wieder zum Aufrühren benutzt. Hierdurch laugt sich der Ätzkalk etc. auch besser aus, indem sich sonst durch die der Druckluft beigemischte Kohlensäure um jedes Ätzkalkpartikelchen herum eine Rinde von unlöslichem kohlensauren Kalk bildet, welche den Zutritt des Lösungswassers zum Ätzkalk verhindert und so die Leg. erschwert.

Schluſs der Redaktion: den 25. Januar 1904.

Seyferth 472.
Sichel, E. 445.
Siegfeld, M. 482.
Silber, P. 450.
Smith, N. 437.
Solomonow, A. 423.
Speranski, A. 424.
Spindler, O. v. 481.
Sprankling, Ch. H. G. 437.
Stark, J. 424.
Staudinger, H. 452.
Stock, A. 437.
Stoklasa, J. 467.
Stolte, K. 469.
Tartakowsky, S. 468.
Tiffeneau 445.
Toeche-Mittler, S. 444.
Van Slyke, L. L. 472.
Van't Hoff, J. H. 422.
Volterra, V. 420.
Vondráček, R. 462.
Votoček, E. 462.
Wagner, J. 478.
Wallerant, F. 475.
Walter, A. 463.
White, J. 431.
Wieland, H. 450.
Winkler, Cl. 422.
Wislicenus, H. 418.
Witt, O. N. 429. 444.
Wolff, J. 467.
Young 455.
Zambonini, F. 475.
Zenghelis, C. 425.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluſs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 1. Februar 1904.

12o. F. 15984. **Elektrolytische Oxydation**, Verfahren zur — organischer Substanzen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 17/2. 1902.

18a. S. 16307. **Eisenhaltige Stoffe**, Verfahren, Schwefel, Zink, Blei usw. führende — durch Erhitzen für die Verhüttung im Hochofen geeignet zu machen. Hugo Solbisky, Witten. 12/4. 1902.

24c. B. 33044. **Halbwassergas**, Verfahren zur Herstellung von — in Sauggeneratoren für kleinen Betrieb. Dr. Fritz Bauke und Carl Fuchs, Berlin. 21/11. 1902.

49l. D. 16199. **Metallplatten**, Verfahren zum Verbinden von Stahl- und anderen beim Erhitzen schwer oxydierenden — mit reinem Aluminium- oder mit Aluminium überzogenen, sonstigen Metallblechen, Platten oder Körpern. Deutsche Wachwitzmetall-Akt. Ges., Nürnberg. 2/1. 1903.

4. Februar 1904.

6b. K. 23919. **Maisch- und Gärführung**, Verfahren zur Verbesserung der — mittels unterschwefligsaurer Salze. Dr. Reinhold Kusserow, Berlin. 26/9. 1902.

8m. A. 9589. **Safraninazofarbstoffe**, Verfahren zum Färben und Fixieren von —. Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24/12. 1902.

12i. G. 18188. **Schwefelsäure**, Kontaktverfahren zur Herstellung von —. Adolph von Grätzel, Hannover. 14/3. 1903.

12i. M. 23617. **Wasserstoffsuperoxyd**, Verfahren zur Darstellung von hochkonzentriertem, chemisch reinem —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 6/6. 1903.

12i. P. 13584. **Flussspat**, Verfahren zum Zerpulvern und Reinigen von —. Chemische Fabrik C. A. Propfe & Co., Hamburg. 24/4. 1902.

12p. V. 4904. **Oxyhydrochinin**, Verfahren zur Herstellung von —. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., Ges. m. b. H., Frankfurt a. M. 25/11. 1902.

12q. W. 19894. **β-Oxyanthrachinone**, Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden —. R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh. 21/11. 1902.

Klasse:

21b. J. 6182. **Massenträger**, Verfahren zur Aufrauhung von — aus Eisen, Nickel und Kobalt für Elektroden in alkalischen und anderen Sammlern. Dr. Ernst Waldemar Jungner, Stockholm. 20/4. 1901.

21f. O. 3138. **Glühfäden**, aus Osmium mit oder ohne Gehalt an anderen Platinmetallen bestehende — für elektrische Vakuumlampen; Zus. z. Pat. 138135. Österreichische Gasglühlicht- und Elektricitätsgesellschaft, Wien. 10/4. 1899.

21f. O. 4091. **Leuchtfaden**, aus metallischen Osmium und glühbeständigen Oxyden bestehender — für elektrische Glühlampen. Österreichische Gasglühlicht- u. Elektricitätsgesellschaft, Wien, 1/12. 1902.

22a. O. 3654. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver — aus Benzoyl-2, 5, 7-amidonaphtolsulfosäure, Zus. z. Pat. 127140. K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M. 15/5. 1901.

22d. K. 23049. **Braune Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 14/4. 1902.

23a. B. 34068. **Destillation**, Verfahren zur ununterbrochenen — von Fett, Öle und Teere aller Art im Vakuum. Gustav Bokelberg und Dr. Julius Sachse, Hannover. 3/4. 1903.

26c. M. 19778. **Carburieren**, Verfahren zum — von Luft durch Kohlenwasserstoff. Paul R. van der Made, Breukelen, Holl. 24/5 1901.

28a. H. 30251. **Gerbmaterialien**, Verfahren zur Extraktion von pflanzlichen —. Max Hönig, Brünn. 3/4. 1903.

49f. S. 17283. **Löten**, Verfahren zum — von beliebigen Metallen auf Aluminium oder auch von Aluminium auf Aluminium. Christian Sörensen, Slagelse, Dänem. 5/12. 1902.

64a. M. 28430. **Propfen** aus gewachsenem und künstlichem Kork. Martin Montaner, Palamos, Spanien. 7/5. 1903.

80b. A. 9980. **Kunststeine**, Herstellung von — unter Zusatz von Rückständen aus der Leblanc- oder Ammoniaksodafabrikation; Zus. z. Patent 138054. Carl Ahrendts, Strassburg i. E. 5/5. 1903.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.60.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige
richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien und wurde uns zur Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

Chem. Centralbl., Chem. Berichte, Liebigs Annal., Beilstein zu kaufen ges. Ang. u. U. 387 bes. die Annoncen-Exped. **Jak. Vowinckel, Elberfeld.**

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

A. Reissert,

Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen.

1899. 27 Seiten. gr. 8. — **Preis jetzt 4 Mark.**
Nahezu vergriffen.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 7. S. 491—560.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Duclaux (J.), Chemische Natur kolloidaler Lsgg. 491.

Donnan (F. G.), Kapillaritätstheorie und die kolloidalen Lsgg. 491.

Richards (J. W.), Thermochemie der Theorie der elektrolytischen Dissociation 491.

Barus (C.), Die Kernzahl, hervorgebracht durch Schütteln verschiedener Fll. und andere Resultate 492.

Macé de Lépinay (J.), Erzeugung von n-Strahlen durch akustische Schwingungen 492.

Meyer (É.), Aussendung von n-Strahlen durch die Pflanzen 492.

Blondlot (R.), Dispersion und Wellenlänge der n-Strahlen 492.

Schenck (R.), Radioaktive Erscheinungen 493.

Bredig (G.) u. Brown (J. W.), Chemische Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphtalinoxydation 494.

Anorganische Chemie.

Nernst (W.), Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsuperoxyds 495.

Gutbier (A.) u. Flury (F.), Tellursäure 495.

Schlötter (M.), Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat 495.

Bruner (L.) und Tołłoczko (St.), Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 495.

Auerbach (F.), Borsäure und arsenige Säure 495.

Simmonds (Ch.), Konstitution gewisser Silikate 496.

Paternò (E.) und Mazzucchelli (E.), Kolloidale Eigenschaften des Fluorcalciums 496.

Meyerhoffer (W.), Darst. von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung 496.

Herz (W.) und Muhs (G.), Gleichgewicht $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$ 497.

Wild (W.), Best. des Atomgewichts seltener Erden 497.

Marc (R.), Zerlegung von Monazitendfraktionen in die Komponenten und Darst. reinen Gadoliniumoxyds 498.

Baxter (G. P.), Revision des Atomgewichts von Eisen. Analyse des Ferrobromids 498.

Trillat (A.), Aktivierender Einfluſs einer albuminoiden Substanz auf die durch das Mangan bewirkte Oxydation 499.

Baskerville (Ch.) und Kunz (G. F.), Wir-

kungen von Radium-Bariumgemischen auf Oxyde seltener Erden und Herstellung von dauernd leuchtenden Mischungen der letzteren mit gepulverten Mineralien 499.
Paillot (R.), Einw. des Radiumbromids auf den elektrischen Widerstand des Wismuts 499.
Van Raalte (A.), Löslichkeit von Bleisulfat in einer salzsauren Lsg. von Zinnchlorür 499.
Hollard (A.), Einfluß der physikalischen Natur der Anode auf die Zus. des elektrolytischen Bleisuperoxyds 499.
Chassevant (A.), Kolloidales Silber 500. — Darst. und Eigenschaften des reinen kolloidalen Silbers 500.
Rogers (A.) und Smith (E. F.), Derivv. komplexer anorganischer Säuren 500. 501.
Balke (Cl. W.) und Smith (E. F.), Derivv. komplexer anorganischer Säuren 502.
Schaefer (E.), Wolframverbb. 502.
Gooch (F. A.) und Curtis (R. W.), Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure 503.
Kettembeil (W.), Amalgame 503.

Organische Chemie.

Kling (A.), Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Epichlorhydrin 504. — Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Acetol und dessen Ester 504.
Béhal und Sommelet, Synthese der Aldehyde 504.
Anselmino (O.), Salzb. von aromatischen Basen mit Dicarbonsäuren 505.
Robertson (P. W.), Fettsäuren u. ihre Derivv. in Phenollsg. 506.
Euler (H. und A.), α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester und Derivv. desselben 506.
Brühl (J. W.), Optisches Verhalten und Konstitution der Nitrosoalkylurethane und des Anthranils 506.
Bloch (A.), Einw. des Phenylisocyanats auf einige einwertige AA. 507.
Plotnikow (W.), Verb. von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff 507.
Richard, Quecksilberoxycyanide 507.
Bouchetal de la Roche, Einw. der sekundären Basen auf die Phenolcarbonate 508.
Freundler (P.), B. der Azokörper. Reduktion der o-Nitrobenzyläther 508.
v. Walther (R.) u. Lehmann (A.), Darst. von Benzolazodiphenylaminen aus Aminoazobenzol 508.
Rothmund (V.) u. Drucker (K.), Elektrolytische Dissociation der Pikrinsäure 508.
Bodroux (F.), Synthese der aromatischen Aldehyde 509.
Farmer (R. C.), Saure Salze einbasischer Säuren 509.
Thibault (P.), Verbb. des Wismuts mit den Oxybenzoesäuren 510.
Vanzetti (L.), Veratroylameisensäure und ihr Reduktionsprod. 510.
Herzig (J.), Wenzel (F.) und Ratscha (B.), Ätherester der β-Resorcylsäure, Orsellinsäure und der Orcincarbonsäure 511.
Herzig (J.), Wenzel (F.) u. Kurzweil (P.), Methyläther und Methyläthersäuren der Orcincarbonsäure 512. — Methyläther und Methyläthersäuren der Orsellinsäure 512. — Behandlung der Orsellinsäure, Orcincarbonsäure und ihrer Alkylierungsprodd. mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd 513. — Alkylierung der Orcincarbonsäure mit Jodmethyl und Natrium 513.
Herzig (J.), Wenzel (F.) und Haiser (F.), Ätherester einer homologen β-Resorcylsäure und das v-Methylresorcin 513.
Marchlewski (M. L.), Phylloerythrin 513.
Wegscheider (R.) und Glogau (A.), Veresterung der Phtalonsäure und der Homophtalsäure 514.
Wallach (O.) und Franke (U.), Überführung von 1,3- in 1,2-Methylcyklohexanon 516.
Jeancard (P.) und Satie (C.), Geraniumöl von Cannes 517.
Weber (C. O.), Konstitution der Guttaperchaharze 517.
Gomberg (M.) u. Davis (G. T.), Triphenylmethylacetat 518.
Gomberg (M.), Existenzfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind 518.
Ullmann (F.) u. v. Wurstemberger (R.), Derivv. des Biphenylendiphenylmethans 518.
Steele (B. D.), Dynamisches Studium der Friedel-Craftsschen Rk. 519.
Bodroux (F.), Organomagnesiumderivv. der im Kern dihalogensubstituierten aromatischen KW-stoffe 519. — Oxydation der gemischten Organomagnesiumverbb. Synthese von Phenolen 519. — Organomagnesiumderivv. der monobromsubstituierten Phenoläther. Einw. von Kohlensäureanhydrid 519.
Kaufler (F.), β-Substitutionsprodd. des Anthrachinons 519.
v. Kostanecki (St.), Konstitution des Brasilins und des Hämatoxylins 520.
v. Walther (R.) und Kessler (A.), Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen 520.
v. Walther (R.), Einw. von Ammoniumpersulfat auf Thiobenzamid 521.
Bouchetal de la Roche, Piperidinharnstoffe 521.
Freund (M.), N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin 522. — Cytisin 522.
Ullmann (F.) und Dieterle (P.), Studien in der Diphenazonreihe 523.
Nagel (O.), Pflanzeneiweiß 524.
Disdier, Abänderungen der Einw. von Pepsin auf Fibrin 524.
Müller (A.), Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung 525.

Physiologische Chemie.

Brahm (C.) u. Buchwald (J.), Kleberzellen

und Kleberverteilung in den Getreidekörnern 526.
Schulze (E.), V. von Hexonbasen in den Knollen der Kartoffel (Solanum tuberosum) und der Dahlie (Dahlia variabilis) 526.
Bayon (P. G.), Leukozyten und Blutgerinnung 526.
Berthelot, Wirkung von KW-stoffdämpfen auf tierische Mikroben und Insekten und die antiseptische Rolle der Sauerstoffüberträger 527.
Lépine (R.) und Boulud, Wirkung von X-Strahlen auf tierische Gewebe 527.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Vandevelde (A. J. J.), Einfluß starker Salzlsgg. auf die Gärkraft und Gärenergie 527.
Dominikiewicz (M.), Bakterium lactis aerogenes in der Milch 528.
Pfersdorff (F.), Schwer zugängliche, in der Leibessubstanz enthaltene Stoffwechselprodd. des Milzbrandbacillus 528.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Van Slyke (L. L), Harding (H. A.) und Hart (E. B.), Labenzym als eine Ursache der chemischen Umwandlungen der Proteïde der Milch und des Käses 529.
Lendrich (K.), Gefärbte Hülsenfrüchte 529.
Scala (A.), Wicken im Getreidemehl und in der menschlichen Nahrung 530.
Kosutány (Th.), Weizen und Weizenmehle 530.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 531.
Norrenberg (H.), Fucol, ein neuer Lebertranersatz 531.
Lochmann (R.), Antipyrinum Coffeïno-citricum und die Additamenta 531.
Hirn (R.), Quantitative Bestst. von Atropin, Blausäure und Schwefelwasserstoff im Rauche von Strammoniumcigaretten 532.
Matolcsy (N.), Eisenjodürsirup und -pillen, sowie die Best. des Eisenjodürgehaltes derselben 532.
Weigel (G.), Löslichkeit einiger Harzbalsame in gewissen Lösungsmitteln unter Bezugnahme auf die Vorschriften des D. A. B. IV 532.

Agrikulturchemie.

Tollens (B.), Mitteilungen aus dem agrikulturchemischen Laboratorium in Göttingen 532.
Peglion (V.), Salzgehalt des Erdbodens und seine Wirkungen auf das Wachstum des Getreides 533.
Widtsoe (J. A.), Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf die chemische Zus. gewisser Pflanzenteile 533.
v. Wiener (W.), Übersicht der wichtigsten Düngungserfahrungen auf einer Schwarzerde 533.
Ulbricht (R.), Vegetationsverss. über den Einfluß der Kalkung und Mergelung auf die Erträge an Serradella 534.
Lehmann (M.) und Tobata (S.), Tabakdüngungsverss. 534.
Sjollema (B.), Perchlorat im Chilesalpeter 535.

Analytische Chemie.

Bosworth (A. W.) und Eissing (W.), Eine Bürette und Normallsgg. für die Stickstoffbest. nach Kjeldahl 535.
Buttenberg (P.), Best. der bleilösenden Wirkung des Trinkwassers 535.
Lohmann (W.), Unterscheidung von destilliertem und gewöhnlichem W. in künstlichem Mineralw. 536.
Kippenberger (C.), Maßanalyse; Formaldehydbest. 536.
Skrabal (A.), Titerstellung des Kaliumpermanganats 536.
Feld (W.), Quantitative Best. von Sulfid und Haloid nebeneinander 537.
Klimenko (E.), Nachw. und Best. der unterchlorigen Säure 537.
Milbauer (J.), Quantitative Best. des Stickstoffs in Hydrazonen und Osazonen nach Kjeldahl 537.
Débourdeaux (L.), Modifikationen des Verf. zur Best. der Salpetersäure nach der Methode von Pelouze-Fresenius 538. — Volumetrische Best. der Salpetersäure 538.
Riegler (E.), Gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks 538.
Nyssens (P.), Analyse von Kohle in Gemischen mit Erde oder Gesteinstrümmern 539.
Neubauer (H.), Best. der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubstanzen 539.
Coehn (A.) und Kettembeil (W.), Elektrolytische Trennung der Erdalkalimetalle 540.
Schoorl (N), Tonanalyse 541.
Urbain (G.) u. Lacombe (H.), Anwendung des Wismuts als Trennungsmittel in der Reihe der seltenen Erden 541.
Débourdeaux (L.), Titrierung der Manganoxyde 542.
v. Knorre (G.), Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen 542.
Rupp (E.), Titrimetrische Verwertbarkeit der Superoxydfällungen von Blei, Wismut und Mangan 542.
Jolles (A.), Nachw. von Quecksilber im Harn 543.
Kuklin (E.), Best. des Wolframs im Wolframstahl und im Ferrowolfram 543.
Carmichael (H), Trennung von Gold, Silber und Platin 544.
Matignon (C.), Farbenrkk. der Vanadinsäure und des Äthenols 544.
Patein (G.), Rk. des Kryogenins 544.
Demant (J.), Verss. mit dem Lohnsteinschen Gärungssaccharimeter 545.
Jeserich, Prüfung der Kakaowaren auf Zucker 545.
Popp (M.), Gottlieb-Rösesche Fettbest. 545.
Jolles (A.), Nachw. von Gallenfarbstoff im Harn 546.
Schulze (E.), Methoden, die zur Darst.

organischer Basen aus Pflanzensäften und Pflanzenextrakten verwendbar sind 546.
Kippenberger (C.) und v. Jakubowski (L.), Vergleichende Unterss. über die Methode zur Isollerung der Alkaloide in gerichtlich-chemischen Fällen 547.
Nihoul (E.), Aufnahme von Nichttannin durch die Haut; Einfluſs der Berührungsdauer und die Natur der gerbenden Substanz 547.
Nihoul (E.) u. Van de Putte (L.), Einfluſs der in natürlichen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate auf die Ausziehbarkeit der Gerbstoffe 548.
Herzfeld (H.), Unters von Terpentinöl 548.
Firbas (R.), Quantitative Best. des äth. Senföles 549.
Arntz (E.), Best. der Trockensubstanz im Torf 549.

Technische Chemie

Guttmann (O.), Herst. von Schwefelsäure und ihre Aussichten 550.
Brandt (Ch), Gewinnung von Salpetersäure durch Umwandlung des atmosphärischen Stickstoffs 550.
Gary (M.), Hochofenschlacke und Portlandzement 550.
Mohr (O.), Gärungsgewerbe 551.
Sabattini (L.), Aufgekochte Weine von Montefeltro 551.
Grossmann (J.), Fabrikation der Cyanide 551.
Lumière (A. u. L.) und Seyewetz, Ersatz von Alkalien durch Ketone und Aldehyde in photographischen Entwicklern 551.
Weber (C. O.), Schwefel in Kautschukwaren 551.
Mc. Kee (G. W.), Ökonomische Beschickung der Wassergasgeneratoren mit Dampf 552.
Schmidt (F.), Quebracho colorado 552.

Patente.

Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen 552*.
Kunow (A.), Fraktionierte Dest. mit Rückführung des im Dephlegmator kondensierten Prod. 552*.
La Cour (P.), Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam 553*.
Basler chemische Fabrik, Darst. von Natriumoxyd 553*.
Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Trennung von m- und p-Kresol 553*.
The Clayton Aniline Co. limited, Darst. von Paranitranilin 554*.
Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Darst. von Monomethyldiaminodiarylmethan - ω - sulfosäuren 554*.
Lesser (R.), Darst. von Nitroderivv. aromatischer Amine aus den entsprechenden Phtalimiden 555*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von 1,5-, bezw. 1,8-Aminooxyanthrachinon 556*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. blauer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe 556*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Leukooxyanthrachinonen 557*.
Sudre (Ch. G.) u. Thierry (Ch. V.), Vorrichtung zur Ausführung des durch Patent 125788 geschützten Verf. zur Gewinnung von Glycerin und Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen 558*.
Van den Driessche (L. J. R.), Vermeidung des Durchschlagens der Flamme bei Bunsenbrennern 558*.
Thiem (W.), Carburierverf. 558*.
Johnson (R. W.), Formaldehydentwickler zur Verdampfung einer Kerze von Paraformaldehyd 558*.
Gin (G.), Elektrolytische Gewinnung von Aluminium 559*.
Cookson (N. Ch.), Abscheidung des Antimons aus Schwefelantimon durch metallisches Eisen 559*.
Kunze (A.) u. Danziger (K.), Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen Eisens 559*.
The Francis Eye Company, limited, Darst. von Antifriktionsmetallen aus Kupfer, Zinn, Blei und Antimon unter Zusatz von Eisen 560*.
Lafeuille (J. Ch. F.), Gewinnung konzentrierten Saftes aus getrockneten Rübenschnitzeln oder Schnitzeln anderer zuckerhaltiger Pflanzen 560*.
Loumeau (E.), Behandlg. v. Zuckersäften 560*.

Namenregister.

Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy 554.
Anselmino, O. 505.
Arntz, E. 549.
Auerbach, F. 495.
Balke, C. W. 502.
Barus, C. 492.
Baskerville, Ch. 499.
Basler chemische Fabrik 553.
Batscha, B. 512.
Baxter, G. P. 498.
Bayon, P. G. 526.
Béhal 504.
Berthelot 527.
Bloch, A. 507.
Blondlot, R. 402.
Bodroux, F. 509. 519.
Bosworth, A. W. 535
Bouchetal de la Roche 508. 521.
Boulud 527.
Brahm, C. 526.
Brandt, Ch. 550.
Bredig, G. 494.
Brown, J. W. 494.
Brühl, J. W. 506.
Bruner, L. 495.
Buchwald, J. 526.
Buttenberg, P. 535.
Carmichael, H. 544.
Coehn, A. 540.
Chassevant, A. 500.
Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H. 553.
Cookson, N. Ch. 559.
Curtis, R. W. 503.
Danziger, K. 559.
Davis, G. T. 518.
Débourdeaux, L. 538. 541.
Demant, J. 545.
Dieterle, P. 523.
Disdier 524.
Dominikiewicz, M. 528.
Donnan, F. G. 491.
Drucker, K. 508.
Duclaux, J. 491.
Euler, A. 506.
Euler, H. 506.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. **Nr. 7.** **17. Februar.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jacques Duclaux, *Chemische Natur kolloidaler Lösungen.* Vf. wendet sich gegen die rein physikalische Auffassung kolloidaler Lsgg. und zeigt an Beispielen, daſs an erster Stelle die chemische Natur derselben in Betracht zu ziehen ist. Mischt man eine verd. Lsg. von Kaliumferrocyanid mit einer Cu-Salzlsg., so kann das entstehende Cupriferrocyanid je nach den Umständen in Suspension bleiben oder sich koagulieren, enthält aber in allen Fällen K. Das Anion des Cu-Salzes geht nicht in den Nd. über; derselbe hat die Zus. $Fe(CN)_6Cu_mK_n$, wo $m + \frac{n}{2} = 2$; n kann mit wachsender Cu-Salzmenge von 1,3 bis nahe 0 variieren. Bei Schwefelkupfer und Schwefelkadmium geht auch das Anion in den Nd. ein. Man kann kolloidale Lsgg. herstellen, die nahe dem kritischen Koagulationspunkte sich befinden, und in denen der Zusatz sehr geringer Mengen eines der enthaltenen Salze einen Nd. hervorruft. Da das niedergeschlagene Koagulum von der kolloidalen Lsg. selbst in seiner Zus. verschieden ist, so kann die Koagulation nicht lediglich auf physikalische Ursachen zurückgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 144—46. [18/1.*].) MITTASCH.

F. G. Donnan, *Die Kapillaritätstheorie und die kolloidalen Lösungen.* Vf. geht von der alten rein statischen LAPLACE-GAUSSschen Theorie aus und vernachlässigt die wahrscheinlich an den Grenzflächen auftretenden Dichtigkeitsänderungen. Durch rein mathematische Diskussionen wird gefunden, unter welchen Bedingungen eine negative Oberflächenspannung auftreten kann, die die spontane feine Verteilung der einen Phase in der anderen hervorbringen würde.

Unter Umständen gibt es eine „kritische Korngröſse", für die die potentielle Energie des Systems ein Minimum ist. Diese Korngröſse kann von beiden Seiten her erreicht werden, durch spontane Zerteilung von gröſseren Partikeln und durch Koagulieren von äuſserst feinen, auf chemischem Wege erzeugten Teilchen. Kann die Phase A in der Phase B fein verteilt existieren, so ist auch das Umgekehrte möglich, wie es bei kolloidalen Lsgg. und kolloidalen Gallerten der Fall ist. Die Annahme von übergroſsen Molekülen erklärt die Existenz von kolloidalen Lsgg. nicht. Es ist praktischer, zwischen wahren und kolloidalen Lsgg. einen tiefgehenden qualitativen Unterschied in der Art der Lsg. anzunehmen. (Z. f. physik. Ch. **46**. 197—212. [Juli 1903.] Dublin. Royal College of Sciences.) W. A. ROTH-Berlin.

Joseph W. Richards, *Thermochemie der Theorie der elektrolytischen Dissociation.* Der Vf. nimmt den Standpunkt ein, daſs die Ionisation kein Vorgang der Spaltung einer Verb., sondern selbst nur ein eigentümlicher, und zwar der vollkommenste Verbindungszustand sei. *Ionisationswärme* eines Elements ist die Wärme, die beim Übergang aus dem unverbundenen Zustande in den Zustand eines verbundenen gel. Ions frei wird. So ist die Ionisationswärme des Hg (Übergang vom einatomigen

Gaszustande zum Ion) = 34060 Kal. Auf dieser Grundlage stellt Vf. Tabellen thermochemischer Konstanten (Ionisationswärme der Basen und Säureradikale) zusammen, aus denen zu ersehen ist, wieviel jede Komponente eines Salzes zur Bildungswärme der Verb. in verd. Lsg. beiträgt.

Der Vorgang der Neutralisation besteht nach dem Vf. nicht darin, daſs H· und OH'-Ionen zu W. zusammentreten. Da beim Zusammentreffen von NaOH und HCl die Bestandteile Na, OH, H, Cl bereits im vollkommensten Verbindungszustande sich befinden, so kann keine weitere Verb. eintreten. Die *Neutralisationswärme* ist physikalischer Natur, und zwar liefert die Ähnlichkeit des Lösungszustandes mit dem Gaszustande näheren Aufschluſs. Der Neutralisationsvorgang ist lediglich der Übergang von verbundenem H und OH aus dem Zustande in verd. Lsg., worin beide einen osmotischen Druck ausüben, in den Zustand einer Fl., welche praktisch keinen osmotischen Druck ausübt. Die Neutralisationswärme muſs daher zahlenmäſsig gleich sein der Kondensationswärme von Wasserdampf, und diese ist, wie Vf. entwickelt, in diesem Falle gleich der Wärmemenge, die nötig ist, um $2H_2O$ im fl. Zustande in Dampf mit einem Druck von 6,19 Atmosphären überzuführen. Mit Berücksichtigung der äuſseren Arbeit erhält man die Zahl 13700 Kal., die mit der Neutralisationswärme übereinstimmt. Ähnlich läſst sich die Bildungswärme einer ionisierten H_2O-Molekel in verd. wss. Lsg. berechnen. Die Ionisationswärme von H = −900, von OH = +56100, die Summe 55200, wozu noch 3021 durch gewonnene Arbeit kommen; dies gibt = 58221 Kal., während die Bildungswärme des W. selbst 58100 Kal. ist. Die Ionisationswärme des W. ist also identisch mit der Wärme bei der Verb. von $2H_2$ und O_2 zu Wasserdampf von 1 Atmosphäre Druck. Die Ungleichheit der Neutralisationswärme für verschiedene SS. und Basen läſst sich auch auf Grund der Auffassungsweise des Vfs. erklären. (Chem. News **89**. 31—32. 15/1. 1904. 37—40. 22/1. 1904. [19/9. 1903.*] Lehigh-Univ.) Mittasch.

C. Barus, *Über die Kernzahl, hervorgebracht durch Schütteln verschiedener Flüssigkeiten und andere Resultate.* (Am. J. Sciences, Silliman [4] **15**. 217—23; C. **1903**. I. 861.) Die Abhandlung enthält eine Berechnung der Kernzahlen im ccm unter Berücksichtigung der Druckverminderung, der dabei auftretenden adiabatischen Temperaturänderung und der bei der Kondensation zu Fl. beobachtbaren Temperaturerhöhung. Eine Tabelle enthält empirische Werte für Kernzahlen, welche aus 1% Lsgg. verschiedener Art durch gleiches Schütteln entstehen. In einer zweiten Tabelle ist eine Reihe von Beobachtungen für Höfe in Bzl.-Dampf bei Ggw. von Schwefel, und Schütteln zwischen den Beobachtungen aufgeführt. Im dritten Abschnitt bespricht Vf. die axialen Farben und im letzten die B. der Kerne in CS_2 in Ggw. von S, Zündschwamm oder Luft. (Am. J. Sciences, Silliman [4] **17**. 81—84. Januar. Providence. Brown Univ.) Meusser.

J. Macé de Lépinay, *Erzeugung von n-Strahlen durch akustische Schwingungen.* Vf. hat gefunden, daſs akustische Schwingungen fester Körper oder auch der Luft eine Quelle von n-Strahlen bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 77—79. [11/1.*].) Mittasch.

Édouard Meyer, *Aussendung von n-Strahlen durch die Pflanzen.* Die an verschiedenen Pflanzen angestellten Verss. führen zu dem Resultat, daſs die Pflanzen bei der Betätigung ihrer nutritiven Funktion n-Strahlen aussenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 101—2. [11/1.*].) Mittasch.

R. Blondlot, *Dispersion und Wellenlänge der n-Strahlen.* (Forts. von S. 243.) Die Versuchsmethode war in beiden Fällen analog der für gewöhnliches Licht gebrauchten; für die Dispersionsbestst. wurden Al-Linsen und -Prismen verwendet,

die Wellenlänge wurde mit Hilfe von Beugungsgitter und nach dem Verf. der NEWTONschen Farbenringe festgestellt. Es zeigte sich, daſs sich die *n*-Strahlen beim Durchgang durch ein brechendes Medium in mehrere Bündel spalten. Die den Brechungsindizes der einzelnen Bündel entsprechenden Wellenlängen sind folgende:

n	1,04	1,19	1,4	1,68	1,85
λ	0,00815	0,0099	0,0117	0,0146	0,0176 μ

Die Wellenlänge ist also entgegen der früheren Annahme des Vfs. kleiner als die der Lichtstrahlen, die *n*-Strahlen liegen noch jenseits der durch SCHUMANN untersuchten, von Luft stark absorbierten Strahlen. Die Wellenlänge nimmt mit dem Brechungsindex zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 125—29. [18/1.*].)

MITTASCH.

Rudolf Schenck, *Theorie der radioaktiven Erscheinungen.* Die Tatsache, daſs Ozon zu den radioaktiven Substanzen gehört (s. S. 342), führt zu einem Versuch, aus den bekannten Eigenschaften desselben Schlüsse über die Radioaktivität abzuleiten.

1. *Bildung und Spaltung des Ozons.* Ozon entsteht aus O_2 durch Elektrisierung, also in Ggw. von Gasionen, und kann wieder in O_2 unter gleichzeitiger B. von solchen zerfallen. Die Ähnlichkeit dieser Erscheinung mit umkehrbaren Dissociationsvorgängen veranlaſst folgende Vorstellung: Unter dem Einfluſs elektrischer Störungen tritt eine Spaltung von O_2 in Atome ein; die positiven Elektronen (E_+) vereinigen sich mit O-Atomen zu O-Atomionen, die negativen (E_-) bleiben unverbunden; es gilt dann: $O_2 + 2E_2^+ + 2E_2^- = 2OE_2^+ + 2E_2^-$ und $2O_2 + 2OE_2^+ + 2E_2^- \rightleftharpoons 2O_2 \cdot (OE_2^+) \cdot E_2^- \rightleftharpoons 2O_2$. **Elektronen und Atomionen folgen hiernach in gleicher Weise dem Massenwirkungsgesetz wie die elektrisch neutralen Moleküle und die elektrolytischen Ionen. Da der Zerfall von Ozon mit Wärmeentw. verbunden ist, so muſs die Konzentration der vom Ozon ausgesandten Gasionen bei höherer Temperatur eine kleinere sein.**

Die B. von Ozon durch **Einwirkung von Ra-Strahlung** erklärt sich hiernach leicht, da sowohl Gasionen wie O_2-Molekeln vorhanden sind, die bis zur Einstellung des Gleichgewichts aufeinander reagieren. Es liegt ferner nahe, Ra und die übrigen radioaktiven Substanzen als *Elektronide* aufzufassen und die daran beobachteten Erscheinungen unter den Gesichtspunkt heterogener Gleichgewichte mit bestimmter Gasionenkonzentration zu bringen. Die Gasionentension von Ra-Präparaten muſs mit steigender Temperatur abnehmen. — Über die Entstehung der radioaktiven Stoffe liegt die Annahme nahe, daſs sie sich bei vulkanischen Vorgängen infolge starker Elektrizitätsentladung gebildet haben. — Aus Unterss. von HELMHOLTZ, RICHARZ, UHRIG (s. S. 3) geht hervor, daſs bei vielen chemischen Rkk., vielleicht bei allen, Gasionen auftreten. Ist O_2 zugegen, so wird dieser natürlich ozonisiert, und das entstandene Ozon kann oxydierend wirken (Theorie der *Autoxydation*). Eine analoge Rolle wie Ozon spielt in dieser Beziehung H_2O_2, das man auch als ein Elektronid ansprechen kann.

2. Der *maximale Leuchtdruck des Phosphors.* Die hierin beobachtete scheinbare Ausnahme vom Massenwirkungsgesetz wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daſs bei der Einw. von O auf P sich Elektronen bilden, die mit O_2 Ozon liefern. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen O_2, Ozon und den Gasionen, und zwar muſs die Konzentration der letzteren um so gröſser sein, je kleiner die des O_2 ist; bei steigendem Druck des O_2 wird die Ozonkonzentration auf Kosten der Gasionen vergröſsert. Das Leuchten spielt die Rolle eines Indikators, der die Konzentration der Gasionen angibt.

3. *Emanation und induzierte Radioaktivität.* Die Emanation radioaktiver Stoffe besteht möglicherweise aus Ozon, wie schon die naheliegenden Kpp. wahrscheinlich machen (Emanation —130° nach RUTHERFORD, Ozon —119°). Betreffs der Vers. RAMSAYs über die Entstehung von He aus Ra ist die Deutung nicht völlig ausgeschlossen, daſs He (aus der Laboratoriumsluft stammend) in der Emanation (= Ozon) gel. gewesen und bei der allmählichen Zers. derselben in den Gasraum übergegangen ist. Bei der induzierten Radioaktivität kann in atmosphärischer Luft Ozon der Überträger sein, der von der Oberfläche fester Körper adsorbiert wird und beim Zerfall Elektronen aussendet. Ebenso ist wohl die Zerstreuung der Elektrizität durch Luft auf die Ggw. kleiner Ozonmengen zurückzuführen. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 37—45. 14/1. [7/1.*] Marburg.) MITTASCH.

G. Bredig und **J. W. Brown**, *Katalytische Oxydationen organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure. I. Beiträge zur chemischen Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphtalinoxydation. Naphtalin* und *Anilinsulfat* werden in einem mit langhalsigen Kölbchen beschickten Thermostaten mit und ohne Zusatz von Katalysatoren durch konz. H_2SO_4 oxydiert und der Verlauf der Rk. durch Best. der $CO_2 + SO_2$-Volumina gemessen. Das Verhältnis der beiden zugleich entwickelten Gase entspricht bei der Anilinoxydation besser der Theorie als bei der Naphtalinoxydation: die Oxydation scheint bei der Phtalsäure nicht stehen zu bleiben. Beide Rkk. sind angenähert von der ersten Ordnung. Durch Vorverss. wird festgestellt, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit und ihre katalytische Beeinflussung reproduzierbar ist.

Am eingehendsten wird die Einw. von Hg_2SO_4 untersucht. Die Beschleunigung beider Oxydationen steigt — wenigstens bei gröſseren Hg-Zusätzen — der Hg-Menge angenähert proportional. Beim Anilinsulfat wird die Geschwindigkeit der Rk. bei 275° durch $^1/_2$ ‰ Hg_2SO_4 etwa verdreifacht, bei der Naphtalinoxydation wird sie durch 1‰ Hg_2SO_4 verfünffacht. Kleine Wassermengen und die Oxydationsstufe des Hg sind ohne Einfluſs. Der Einfluſs der Temperatur ist zwischen 225 und 300° etwa ebenso groſs wie bei anderen Rkk.; der katalytische Einfluſs des Hg-Zusatzes wird bei höheren Temperaturen weniger merklich.

Auſser Hg_2SO_4 ist $CuSO_4$ ein guter Katalysator. Die Zeit, in der aus demselben Gemisch von Anilinsulfat und konz. H_2SO_4 die gleiche Menge Gas entwickelt wurde, betrug bei dem Zusatz von äquivalenten Mengen:

Hg_2SO_4	13,8 Minuten	$CoSO_4$	172 Minuten	ohne Zusatz
$CuSO_4$	17,3 „	$MgSO_4$	183 „	
$FeSO_4$	142 „	P_2O_5	198 „	208 Minuten
$NiSO_4$	160 „	$MnSO_4$	200 „	
K_2SO_4	170 „	$CdSO_4$	221 „	

Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd sind wahrscheinlich keine Katalysatoren, sondern geben nur die Möglichkeit, die Reaktionstemperatur zu erhöhen.

Im Gegensatz zu der Anilinoxydation wird die Naphtalinoxydation durch $CuSO_4$ weit weniger beschleunigt als durch H_2SO_4 (41 und 126 Minuten für die gleiche Gasmenge). Die Natur des Katalysators und der reagierenden Substanzen ist also für die Geschwindigkeit einer Rk. maſsgebend. Ein Gemisch von Hg_2SO_4 und $CuSO_4$ beschleunigt die Oxydation von Anilinsulfat stärker, als sich aus der Wirkung der Komponenten berechnet. (Z. f. physik. Ch. **46**. 502—20. Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

W. Nernst, *Das Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsuperoxyds.* Da H_2O_2 eine endothermische Verb. ist, und die wss. Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen (eine Lsg. von der Normalität 10^{-10} wäre erst stabil), muſs die Gleichgewichtskonzentration bei steigender Temperatur gröſser werden. Vf. schätzt die Gleichgewichtskonstante für den Gasraum bei 18° zu $10^{-34,7}$ und berechnet aus der Zersetzungswärme des H_2O_2 die Konstanten für höhere Temperaturen. Das Oxydationspotential des H_2O_2 ist dabei zu 0,374 Volt angenommen, während der von HABER gefundene Wert 0,3 Volt wahrscheinlich zu klein ist und zu Folgerungen über die Stabilität des H_2O_2 führt, die mehrfachen Befunden widersprechen.

Nach den Schätzungen des Vfs. sind neben Wasserdampf und Sauerstoff von 0,1 Atmosphäre Druck bei 2800° 0,7% H_2O_2, bei 2150° 0,24%, bei 1490° 0,028% H_2O_2 stabil. In der Wasserstoffflamme (ca. 2000°) hat M. TRAUBE durch plötzliches Abkühlen bis 0,74% H_2O_2 nachweisen können. Läſst man einen kräftigen Induktionsfunken unter W. schlagen, so erhält man deutliche Mengen H_2O_2, der starken Erhitzung entsprechend. Eine Molekulargewichtsbest. von W. in Ggw. von Luft bei 2200° ergab normale Werte. W., das in Luft oder O_2 gegen einen auf ca. 2100° erhitzten Nernstkörper gespritzt wurde, gab die Titanrk. Die Zerfalls- u. Bildungsgeschwindigkeit des H_2O_2 ist selbst bei 500—600° sehr gering. Luft strich durch eine H_2O_2-Lsg., dann durch eine erhitzte Pt-Kapillare: erst bei starker Rotglut verschwand die Titanrk.!

Reaktionskinetische Betrachtungen, wie die von M. TRAUBE über das Gleichgewicht zwischen O_2, H_2O, H_2O_2, gelten nur für tiefe Temperaturen, weil bei hohen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeiten enorm anwachsen. (Z. f. physik. Ch. **46**. 720—24. [Nov. 1903.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Gutbier u. **F. Flury**, *Über die Tellursäure.* Berichtigung. Zu ihrer früheren Arbeit (Z. f. anorg. Ch. **32**. 96—105; C. **1902**. II. 879) bemerken die Vff., daſs ihre Mitteilung, PRAUSE habe angegeben, daſs die Tellursäure niemals frei von einem aquamarinblauen Schimmer zu erhalten sei, welch' letztere von einem Gehalte an Cr_2O_3 herrühre, als unzutreffend zu streichen ist. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 256. 18/1. 1904. [25/12. 1903.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Max Schlötter, *Über die Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat.* In Übereinstimmung mit CURTIUS und SCHULZ wirkt nach dem Vf. Hydrazin auf Jodsäure so, daſs nicht nur Jod frei gemacht, sondern sogar zu HJ reduziert wird. $4J + H_2N—NH_2 = 4HJ + N$. Die analytischen Belege bestätigen die Ansicht. Chlorate können in analoger Weise zu Chlorid reduziert werden, wenn man längere Zeit kocht. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 184—90. 18/1. 1904. [1/12. 1903.] Bernburg.) MEUSSER.

L. Bruner u. **St. Tołłoczko**, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.* Zusammenfassung (Z. f. anorg. Ch. **35**. 23—40; C. **1903**. I. 1391—92) und (S. 147). (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 555—94. 12/10. 1903.) MEUSSER.

Friedrich Auerbach, *Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung.* Zu S. 147 teilt Vf. berichtigend mit, daſs die Verteilungskonstante zwischen W. und Amylalkohol zu 5,47 (in Ggw. von Borsäure zu 5,40 u. 5,34) gefunden wurde. Die Gleichung der 20. Zeile ist:

$$AsO_2'(a') + AsO_2H(a) \rightleftharpoons HAs_2O_4'(a_2').$$

Das Verhältnis von Monoborat zu Polyborat ergibt sich zu ca. 1 : 13,5 (siehe Zeile 4 von unten). S. 149, Zeile 4 von oben, muſs es heiſsen in den vorhandenen Polyborationen kommen in kons. Borsäurelösung 5 B auf 1 ⊖. Zeile 8 von oben heiſst es K statt $K = \frac{a}{b}$. (Nach brieflicher Mitteilung.) MEUSSER.

Charles Simmonds, *Die Konstitution gewisser Silikate.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1449—69. 31/12. 1903. London. Government Laboratory. — C. **1904**. I. 77.) HENLE.

E. Paternò u. **E. Maccuchelli**, *Kolloidale Eigenschaften des Fluorcalciums. II.* (cf. S. 428.) Die Fällung von CaF_2 durch unzureichende Mengen KF, die je nach der Konz. der Lagg. einen Nd. oder eine kolloidale Lsg. geben kann, wird thermisch u. elektrisch untersucht Fällt man Ca-Acetat, das keine „peptonisierenden" Eigenschaften hat, oder $CaCl_2$, so dauert die Entwicklung der maximalen Fällungswärme eine gewisse Zeit, die beim $CaCl_2$ besonders groſs ist. Während die Wärme beim Acetat von der Verd. unabhängig ist, nimmt sie beim Chlorid mit fortschreitender Verd. ab (ein F in 3 Litern 2,13 Kal., ein F in 6 Litern 2,06 Kal., ein F in 12 Litern 1,92 Kal.) Im ersten Fall tritt sofortige Fällung ein, im letzten bleibt die Lsg. trübe. Verdünnt man die mittelste Lsg. auf das doppelte Volumen, so erhält man eine geringe Wärmeentwicklung, deren absoluter Wert auſserhalb der Versuchsfehler liegt, da er um die Verdünnungswärme der gel. Elektrolyte vergröſsert werden muſs. Um zu konstatieren, ob etwa CaF_2 im ersten Augenblick tatsächlich gel., nicht nur in kolloidaler Form „gel." bleibt, bestimmen die Vff. die Werte des elektrischen Leitvermögens verschieden verdünnter und auf verschiedenen Wegen hergestellter Mischungen von $CaCl_2$ + KF bei 25°. Lagg. derselben Konzentration haben stets, unabhängig von der Art der Herst. und ihren optischen Eigenschaften, das gleiche Leitvermögen. Das nicht ausgefallene CaF_2 kann also nur kolloidal gelöst sein, abgesehen von der geringen Ionenlöslichkeit des CaF_2, wie sie KOHLRAUSCH aus dem Leitvermögen von mit CaF_2 geschütteltem W. nachgewiesen hat. Diese Eigenlöslichkeit kann durch die feine Verteilung des kolloidalen CaF_2 erhöht werden.

Optische Unterss. erübrigen sich, da die Lagg. auch dem bloſsen Auge trübe erscheinen, wie z. B. Lagg. von Ton oder von As_2S_3. Durch bloſse Änderung der Konzentration des peptonisierenden Agens lassen sich alle Grade der Verteilung des Kolloids erreichen.

Die Vff. können die von H. ROSE gegebenen Anweisungen bei der Best. des F als CaF_2 (Überschuſs von $CaCl_2$, gleichzeitiger Zusatz von Na_2CO_3; Glühen des Gemisches von $CaCl_2$ und CaF_2) bis ins einzelne bestätigen und erklären.

Zwischen den kolloidalen Lagg. von Edelmetallen u. anorganischen Salzen wie CaF_2 und den Lagg. von hochmolekularen, organischen, ganz schwachen SS. oder Basen, die durch eine Spur starker Base oder S. in Lsg. gehalten werden, ist scharf zu unterscheiden. Letztere Lagg. kommen nur in W. vor, erstere auch in organischen Lösungsmitteln. Gerbsäure ist z. B. in Eg. normal, in W. kolloidal; hier handelt es sich um Polymerisation, bei den anorganischen um feine Verteilung; doch scheint es Übergangsglieder zu geben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 520—28.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Meyerhoffer, *Darstellung von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung.* Die von WITT u. LUDWIG (cf. S. 429) ausgearbeitete Darst.-Methode von *Bariumnitrit* läſst sich zur Zeit noch nicht mit Hilfe der elektrolytischen Dissociationstheorie erklären, wohl aber mit Hilfe der von VAN'T HOFF und dem Vf. durchgearbeiteten Theorie der reziproken Salzpaare. Können sich zwei Salzpaare

miteinander umsetzen, so ist bei einer Temperatur nur ein Paar stabil (z. B. NaCl + KNO_3), und dieses bildet, mit wenig W. zusammengebracht, die stabile Bodenkörper-Lsg.; d. h. eine an NaCl + KNO_3 gesättigte Lsg. mit den beiden Salzen als Bodenkörper. Mitunter scheidet eine solche Lsg. in einem bestimmten Temperaturintervall, dem Umwandlungsintervall, ein drittes Salz aus, indem sich das vierte in äquivalenter Menge bildet. Die Ausscheidung kann verhindert werden, wenn man das Salzgemenge nicht mit W., sondern einer Lsg. des vierten Salzes befeuchtet.

In dem System $BaCl_2$, $NaNO_3$ ist das Paar $Ba(NO_3)_2$ + NaCl das stabile und befindet sich bei der angewandten Temperatur in seinem Umwandlungsintervall, indem es $BaCl_2$ abscheidet und einen äquivalenten Überschuſs von $NaNO_3$ in Lsg. behält. Die von Witt und Ludwig angewandte Wassermenge genügte, um alles $Ba(NO_3)_2$ in Lsg. zu behalten. Da sie einen groſsen Überschuſs von $NaNO_3$ anwenden, verhindern sie die Abscheidung von $BaCl_2$, auch bei Zimmertemperatur. Da NaCl bei allen Temperaturen gleich l. ist, $Ba(NO_3)_2$ bei 100° löslicher als bei Zimmertemperatur, scheidet sich aus der an NaCl gesättigten und an $Ba(NO_3)_2$ fast gesättigten Lsg. beim Abkühlen fast reines $Ba(NO_3)_2$ aus. (Ber. Dtsch chem. Ges. **37**. 261—65. 23/1. [12/1.] Berlin-Wilmersdorf.) W. A. Roth-Berlin.

W. Herz und **G. Muhs**, *Über das Gleichgewicht* $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$ hat sich Lovén dahin geäuſsert, daſs allein durch das Massenwirkungsgesetz ohne komplexe Verbb. die Ausfällung des Mg durch NH_3 verhindert wird, wenn Ammoniumsalze zugegen sind. Herz hatte bei Zn-, Mn-, Cd-Salzen das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen gesucht und eine Bestätigung der obigen Ansicht gefunden, wenn er nach Lovén verfuhr, dagegen stand eine empirische Konstante mit den Tatsachen besser im Einklange als die theoretische, wenn er das Gleichgewicht von den Hydroxyden aus zu erreichen suchte. Hier soll entschieden werden, wie $Mg(OH)_2$ sich den Ammoniaksalzen gegenüber verhält. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt die Gleichung:

$$\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]} = \sqrt{\frac{K_1}{4K_2^2}} = K; \quad \frac{[Mg^{\cdot\cdot}][OH^{\cdot}]^2 = K_1}{[NH_4^{\cdot}][OH^{\cdot}] = K_2}.$$

Für NH_4Cl ist die Konstanz von K befriedigend, weniger bei NH_4NO_3 gefunden worden. Das Ergebnis steht im Einklang mit einer Unters. von Treadwell (Z. f. anorg. Ch. **37**. 326—31; C. **1903**. II. 1304). (Z. f. anorg. Ch. **38**. 138 bis 141. 18/1. 1904. [31/10. 1903.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) Meusser.

Wilhelm Wild, *Über die Bestimmung des Atomgewichts seltener Erden.* Zur genauen titrimetrischen Ermittlung des Atomgewichts eines Gemisches seltener Erden (La, Di, Sa, Y, Er, Yb) empfiehlt Vf. ca. 0,1 g Oxyd (aus Oxalat durch Glühen erhalten) in 30—40 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 unter Erhitzen aufzulösen, durch etwa 5 ccm einer Lsg. von neutralem Kaliumoxalat (1 : 5) die Oxyde als Oxalate auszufällen und mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator den S-Überschuſs zu titrieren. Das gesuchte Atomgewicht R ist $= 30000 \frac{m}{n} - 24$, wo m das Gewicht der verwandten Oxydmenge, n = Zahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 bedeutet. Will man das Atomgewicht gewichtsanalytisch bestimmen, dann wählt man gewöhnlich den Weg, daſs man die Oxyde durch Lösen in HCl u. Abrauchen mit H_2SO_4 in Sulfate überführt. Damit man hierbei aber nicht durch vorhandene saure Salze ein falsches Resultat erhält, muſs man zuletzt, wie Vf. nachweisen konnte, auf 450—500° erhitzen u. die Sulfate vor dem Wägen gegen Feuchtigkeit schützen. Es gelingt leicht, die genügende Temperaturhöhe zu erreichen, wenn

man einen ca. 4 cm hohen, 3 cm weiten Platintiegel in einen gröfseren von 8 cm Höhe und 7 cm Durchmesser in 1,5 cm Entfernung vom Boden auf eine Tonplatte setzt und mit gewöhnlichem Bunsenbrenner erhitzt. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 191—97. 18/1. 1904. [28/11. 1903.] Berlin. Lab. d. Allg. Elektriz.-Ges.) MEUSSER.

R. Marc, *Zerlegung von Monazitendfraktionen in die Komponenten und Darstellung reinen Gadoliniumoxyds.* 87 g des Ausgangsmaterials wurden durch Behandlung mit Kaliumsulfat in die Gruppen: Yttrium, Erbium, Terbium, Gadolinium einerseits, Neodym und Samarium andererseits zerlegt. Jene betrugen 45 g und wurden durch NH_3-Fraktionen so gesondert, dafs im einen Teil kein Er, im anderen kein Nd und Sa mehr sichtbar war. Hierzu bedurfte es 36 Fraktionen. Es war wahrscheinlich, dafs Gd in dem Teile enthalten war, in dem sich kein Er befand. Dieser wurde daher wieder fraktioniert u. in Gruppen zerlegt, von denen die erste die Oxyde mit dem Atomgewicht 125—139 stark Yttererde haltig, die zweite solche mit dem Atomgewicht 140—147 gelb gefärbt, mit deutlichem Sa wenig Nd-Linien, schliefslich die dritte Oxyde mit starken Nd-, wenig Sa-Banden enthielt. Nach dem hohen Atomgewicht der zweiten Gruppe zu urteilen, bestand diese im wesentlichen aus Gd und war durch Y, Sa u. Nd verunreinigt. Die Fraktion betrug 10 g und wurde zuerst mit Kaliumsulfat behandelt. Hierbei gingen im Anfang stark, später schwach gelb gefärbte Oxyde in Lösung. Durch eine besondere Behandlung mit Kaliumsulfat konnte Nd und Sa fast vollständig entfernt werden. Es waren dann aber nur 3 g übrig geblieben, aus denen durch NH_3-Fällung schliefslich 0,5 g Sa-freies Gadoliniumoxyd gewonnen wurden. Dieses weist nach starkem Glühen einen Stich ins Gelbliche auf, der bei der Behandlung mit Wasserstoff verschwindet. Seine Salze und deren Lsgg. sind farblos. Die Atomgewichtsbest. wurde nach KRÜSS durch Überführung in Sulfat bewirkt. Es ist notwendig, die Oxyde in S zu lösen, mit NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl wiederholt und schliefslich mit Oxalsäure zu fällen, um möglichst alles Fe zu entfernen. Manchmal gelingt das auf diesem Wege nicht, u. dann bleibt nur übrig, die salzsauren Salze kristallisieren zu lassen. — Zur Gewinnung von *Samarium* behandelte Vf. den Teil der Oxyde, welcher das Atomgewicht 125—139 hatte u. mit geringen Mengen Er, aber nur wenig Nd verunreinigt war. Zur Fraktionierung verwandte er NH_3 mit dem Erfolge, dafs nach den drei ersten Fraktionen die übrigbleibende Lauge vollkommen frei von Er erschien. Nach einigen weiteren Fällungen blieben 0,2 g eines gelblichen Präparats, das frei von Absorptionsbanden fremder Erden war, übrig. Aus anderen Fraktionen konnten 9 g fast völlig reines Nd isoliert werden. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 121—31. 18/1. 1904. [23/10. 1903.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Gregory Paul Baxter, *Revision des Atomgewichts von Eisen.* II. Mitteilung: *Die Analyse des Ferrobromids.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. **23**. 245; C. **1901**. I. 947.) Das Ferrobromid stellte Vf. aus Ferribromid durch Sublimation im N-HBr-Strom dar. Zuerst war das Präparat mit Kieselsäure aus den Porzellanröhren, die er benutzte, und mit geringen Spuren von Phosphorsäure verunreinigt. Die wss. Lsg. war aber frei davon. Zur Fällung des Broms mit $AgNO_3$ ist es notwendig, das Salz in die Oxydform überzuführen. Hierzu eignet sich am meisten eine verd. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4, die man unter die Oberfläche fliefsen läfst, damit das freie Br vor dem Entweichen zur Oxydation verbraucht wird. Bei einem Teil der Analysen wurde ein Überschufs von Silber, bei einem anderen die berechnete Menge benutzt. Die Verunreinigung durch Natriumbromid wurde in Abzug gebracht. Als Atomgewicht berechnet sich 55,871 (O = 16), etwas niedriger als aus Ferrioxyd 55,883, was Vf. wegen Schwierigkeiten bei der Reduktion erwartet hatte. Unter Berücksichtigung beider Werte ist das Atomgewicht von Fe = 55,88. D^{25}_4. von

Ferrobromid ist 4,636. Der Einfluſs des Erdmagnetismus auf die Gewichte kleiner Mengen magnetischer Metalle ist auch bei sehr genauen Messungen zu vernachlässigen. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 232—45. 18/1. 1904. [20/11. 1903.] Chem. Lab. of HARVARD College.) MEUSSER.

A. Trillat, *Aktivierender Einfluſs einer albuminoiden Substanz auf die durch das Mangan bewirkte Oxydation.* (Forts. von S. 78). Die Wirkung des Mn als Sauerstoffüberträger, die, wie l. c. gezeigt wurde, bei Abwesenheit von Alkali nur sehr gering ist, erreicht in Ggw. von Alkali durch den Zusatz eines Albuminoids, z. B. Eiereiweiſs, ihr Maximum. Eine Steigerung der Eiweiſsmenge vergröſsert von einem gewissen Punkte ab die Aktivität nicht mehr. Die paralysierende Wirkung der Körpergifte, wie As_2O_3, $HgCl_2$, HCN, Formol etc., tritt hier besonders deutlich hervor. Andere Albuminoide, wie Pferdeblutserum, und Kolloide, wie Gelatine, Dextrin, Gummi, wirken sehr verschieden. Bemerkenswert ist der aktivierende Einfluſs der gereinigten Handelsgelatine, die wegen ihrer Acidität hemmend wirken müſste. — Der günstige Einfluſs des Albumins auf die Aktivität des Mn ist, z. T. wenigstens, auf die Eigenschaft des Eiweiſs, die Fällung des Mn durch Alkali zu verhindern, zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 94—96. [11/1.*].) DÜSTERBEHN.

Charles Baskerville u. **George F. Kunz**, *Wirkungen von Radium-Bariumgemischen auf Oxyde seltener Erden und Herstellung von dauernd leuchtenden Mischungen der letzteren mit gepulverten Mineralien.* Radium-Bariumchlorid von 240 Wirksamkeit wurde gemischt mit den Oxyden von Th, Zr, Ti, Zn, Ce, La, Y, Yb, Er, Pr, Nd, Gd, Sa, U, und im Dunkeln ohne Erfolg auf Leuchten untersucht. Als die Vff. aber gepulvertes Chlorophan, Willemit, Zinkoxyd (nach französischem Verf.) Zinksulfid und Kunzit mit der radioaktiven Substanz vermischten, erhielten sie helles Leuchten. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **17**. 79—80. Januar.) MEUSSER.

R. Paillot, *Einwirkung des Radiumbromids auf den elektrischen Widerstand des Wismuts.* Eine Bi-Spirale zwischen 2 Glimmerblättchen wurde der Strahlung von 0,03 g $RaBr_2$ (I = 500000) ausgesetzt u. gefunden, daſs der elektrische Widerstand derselben sofort beträchtlich erhöht wird, wenn das Ra-Präparat sich sehr nahe befindet; bei einer Entfernung von 1 cm ist keine Einw. mehr zu beobachten. Die gebrauchte Anordnung stellt ein Bolometer von groſser Empfindlichkeit dar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 139—40. [18/1.*].) MITTASCH.

A. Van Raalte, *Die Löslichkeit von Bleisulfat in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür.* DE JONG hat (Z. f. anal. Ch. **41**. 596; C. **1902**. II. 1525) beobachtet, daſs Bleisulfat in Zinnchlorür ll. ist. Vf. weist nach, daſs an der Lsg. des Bleisulfats das Zinnchlorür ganz unbeteiligt ist, diese vielmehr nur durch die zugleich vorhandene freie HCl bewirkt wird. (Z. f. anal. Ch. **43**. 36—38. Jan. Dordrecht. Lab. der Hoogere Burgerschool.) WOY.

A. Hollard, *Einfluſs der physikalischen Natur der Anode auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Bleisuperoxyds.* Der Vf. hat früher (s. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 229; C. **1903**. I. 560) mitgeteilt, daſs bei Anwendung platinierter Anoden das abgeschiedene Bleisuperoxyd variable Mengen höherer Oxyde enthält; der analytische Faktor des Pb schwankt mit der Konzentration des Pb im Bade. Anders verhalten sich blanke Pt-Anoden, wo der analytische Faktor zwar auch niedriger als der theoretische 0,866 ist und demnach die Ggw. höherer Oxyde anzeigt, jedoch den konstanten Wert 0,853 hat. Platinierte Anoden haben allerdings den Vorzug, daſs man daran gröſsere Mengen Pb abscheiden kann, doch ist

die mit der vom Vf. benutzten Drahtnetzelektrode abzuscheidende Maximalmenge von 1 g für analytische Zwecke im allgemeinen ausreichend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 142—44. [18/1.*].) MITTASCH.

A. Chassevant, *Über das kolloidale Silber.* Vf. legt dar, daſs die von HANRIOT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 814; C. **1903**. II. 708.) zu Gunsten seiner Auffassung des Collargols als Collargolsäure angeführten Rkk. durch die besonderen Eigenschaften des physikalischen Moleküls des untersuchten Kolloids ihre Erklärung fänden, und daſs die von HANRIOT beim Glühen seiner Collargolsäure beobachtete Entw. von H auf eine durch die katalytische Wirkung des Silbers verursachte vollständigere Zers. der Verunreinigungen des kolloidalen Ag zurückzuführen sei. Vgl. auch das folgende Ref. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 6—11. 5/1.) DÜSTERB.

A. Chassevant, *Darstellung und Eigenschaften des reinen kolloidalen Silbers.* Vf. stellte reines kolloidales Ag nach dem Verf. von SCHNEIDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1281; C. **92**. I. 881) dar, indem er 500 ccm einer 10%ig. $AgNO_3$-Lsg., 500 ccm einer 30%ig. Ferrosulfatlsg. und 700 ccm einer Lsg. von 280 g kristallinischen Natriumcitrats mischte, den Nd. nach einer halben Stunde abfiltrierte, in wenig W. wieder löste, durch das doppelte Volumen 95%ig. A. von neuem ausfällte, auf einem CHAMBERLANDschen Filter absaugte und die Reinigung durch A. in der gleichen Weise wiederholte. Nach zweimaliger Reinigung erhielt er ein kolloidales Ag von 96,59% Ag. Die Lsgg. des reinen Collargols besitzen nicht mehr die Neigung, unl. Hydrogel abzuscheiden. In starkem A. ist das ausgefällte Hydrosol auch bei Ggw. von Kristalloiden sehr lange beständig; ist man also genötigt, das kolloidale Ag in stark unreiner Lsg. sich selbst zu überlassen, so braucht man es nur durch A. zu fällen, um es längere Zeit unzers. zu erhalten. Das erwähnte reine kolloidale Ag zeigt alle für dasselbe bereits bekannten Eigenschaften. Es ist l. in A. bei Ggw. von W., ebenso in 30%ig. Glycerin, unl. dagegen in absol. A. Dunstet man die Lsg. des reinen Kolloids zusammen mit anderen Kolloiden, wie Gummi, Gelatine, Acidalbumosenatrium, im Vakuum in der Kälte ein, so erhält man ein festes Prod., in welchem das Ag die Eigenschaften eines l. Kolloids nicht verloren hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 11—13. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Allen Rogers u. **Edgar F. Smith**, *Derivate komplexer anorganischer Säuren.* III. Verbb., die als komplexes Anion gleichzeitig vier verschiedene Säureradikale, u. zwar Dioxyd, Sesquioxyd, Pentoxyd u. Trioxyd enthalten, haben Vff. folgendermaſsen dargestellt. 30 g Ammonium-p-wolframat wurden in 700 ccm W. bei Ggw. von überschüssigem Hydrat des betreffenden Dioxyds 10 Stdn. lang gekocht. Dann wurde nach Zusatz von 2 g Ammoniumphosphat und von Vanadiumtrioxydhydrat, das aus 8 g Ammonium-m-vanadat durch Eindampfen mit HCl und Fällen mittels NH_3 dargestellt worden war, je 2 Stdn. lang gekocht.

Rkk. zur Unterscheidung der verschiedenen Prodd. konnten nicht ermittelt werden. Alle Salze scheiden sich aus konz. wss. Lsg. in groſsen glänzend-schwarzen Oktaedern aus, die in W. all., in organ. Lösungsmitteln unl. sind. HNO_3 zers. die festen Salze unter B. einer wie WO_3 aussehenden, gelben Verb., die sich jedoch in W. l. Die Lsg. der Salze wird durch HNO_3 gelb gefärbt, aber nicht gefällt, durch HCl nur beim Sieden langsam zers.; NH_3 ist ohne Einw.; NaOH fällt grauen, beim Kochen unter Entw. von NH_3 l. Nd.; $AgNO_3$ olivengrünen, in sd. W. vollkommen l. Nd.; Merkuronitrat fällt hellgrünen, in W. unl., in HNO_3-haltigem W. leicht l. Nd., ähnlich verhält sich der Pb-Nd. $HgCl_2$, $CuSO_4$ und $CdCl_2$ bewirken keine Fällung, dagegen werden durch ammoniakal. $CuSO_4$ und ammoniakal. $CdCl_2$ schmutzig graue, in W. unl. Ndd. gefällt. Ammoniakal. $Co(NO_3)_2$ bewirkt dunkel-

grünen, beim Kochen sich olivengrün färbenden Nd. $BaCl_2$ bewirkt, ebenfalls nur bei Ggw. von NH_3, dicken unl. Nd. Die Salze konnten nur auf folgende Weise befriedigend analysiert werden: Die lufttrocknen Salze wurden erst gelinde und allmählich auf starke Rotglut erhitzt. Verlust = W. + NH_3. Der Rückstand wurde mit 1 Soda-Salpetergemisch geschmolzen, die Schmelze mit NH_3- u. NH_4NO_3-haltigem W. einige Minuten lang gekocht u. filtriert. Unl. Rückstand, gewaschen und geglüht = MeO_3. Aus dem erkalteten Filtrat + Waschw. wurde P_2O_5 als $(NH_4)MgPO_4$ gefällt, das gelöst und wieder gefällt wurde. Im Filtrat wurde WO_3 nach der GIBBSschen von FRIEDHEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 353; C. **90**. I. 733) modifizierten Methode bestimmt. V_2O_5 wurde durch Differenz, NH_3 nach der üblichen Methode bestimmt. Betreffs der Nomenklatur wird vorgeschlagen, die Oxyde von der Form MeO_3 mit -oso, Me_2O_3 mit -ico, Me_2O_5 mit -o oder -io zu bezeichnen, trotzdem eine solche Bezeichnung nicht vollkommen korrekt erscheint. Es wurden dargestellt: *Ammoniumsilicosovanadicophosphowolframat*, *Ammoniumtitanosovanadicophosphowolframat*, *Ammoniumzirkonosovanadicophosphowolframat*, *Ammoniumthorosovanadicophosphowolframat*, *Ammoniumstannosovanadicophosphowolframat*. Aus den erhaltenen Analysenzahlen lassen sich nur sehr unwahrscheinliche Formeln ableiten. Der Gehalt an MeO_3 ist nur gering (SiO_3 0,56, TiO_3 0,66, ZrO_3 0,63, ThO_3 0,77, SnO_3 0,25%), doch sind die Rkk. dieser Salze durchaus verschieden von denen des Ammoniumvanadicophosphowolframats. Es soll versucht werden, noch Verbb. mit anderen Dioxyden darzustellen und auf anderem Wege die Molekulargröfse dieser Verbb. zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1223—27. Dezember. [25/9.] 1903. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

Allen Rogers u. **Edgar F. Smith**, *Derivate komplexer anorganischer Säuren.* IV. Derivate der Vanadicowolframsäure ($H_2O \cdot V_2O_3 \cdot WO_3$) sind noch nicht dargestellt worden. Falls die bei der Reduktion von V_2O_5 durch HCl und durch SO_2 entstehenden Oxyde tatsächlich verschieden sind, müssen sie, d. h. die den Oxyden V_2O_3 und V_2O_4 entsprechenden Hydroxyde mit WO_3 auch verschiedene komplexe SS. geben. Vff. fanden, dafs dies in Wirklichkeit der Fall ist. — *Ammoniumvanadicowolframat*, $3(NH_4)_2O \cdot V_2O_3 \cdot 8\,WO_3 \cdot 10\,H_2O$. B. 30 g Ammonium-p-wolframat werden 6 Stdn. lang mit W. gekocht, 6 g V_2O_5 zugesetzt und noch 2 Stdn. lang gekocht. Das Filtrat wird auf ein geringes Volumen eingedampft, und die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle werden durch Lösen in Eiswasser von Ammoniumwolframat befreit. Dünne schwarze Krusten, sll. in W., unl. in organ. Lösungsmitteln. Durch HNO_3 wird die schwarze Lsg. des Salzes gelb gefärbt und WO_3 ausgeschieden, HCl bewirkt geringe Ausscheidung von WO_3. Merkuronitrat gibt olivengrünen Nd., unl. in sd. W., l. in HNO_3-haltigem W. Der Ag-Nd. ist ebenfalls olivengrün gefärbt und nur teilweise l. in sd. W. $HgCl_2$ und $CuSO_4$ geben in neutraler Lsg. keine Ndd. Ammoniakalisches $CdCl_2$ u. ammoniakalisches $Co(NO_3)_2$ geben in W. unl. Ndd., die sich bei Zusatz einiger Tropfen HNO_3 oder HCl unter Abscheidung von WO_3 lösen. Ba-Salz ist unl. in sd. W. — *Ammoniumvanadosowolframat*, $5(NH_4)_2O \cdot 2\,V_2O_4 \cdot 14\,WO_3 \cdot 13\,H_2O$. B. Ammoniumvanadat wird bei Ggw. von H_2SO_4 mittels SO_2 reduziert, die Lsg. mit NH_3 gefällt, und der ausgewaschene Nd. in sd. Ammonium-p-wolframatlsg. gelöst. Schwarze, gut ausgebildete Oktaeder, sll. in W. Durch HNO_3 wird die schwarze Lsg. gelb gefärbt, ohne dafs sich WO_3 ausscheidet. HCl bewirkt nur beim Kochen geringe Farbänderung, aber keine Ausscheidung von WO_3. Gegen die anderen oben erwähnten Reagenzien verhält sich das Salz ähnlich, wie das Vanadicowolframat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1227—29. Dezbr. [25/9.] 1903. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

Clarence W. Balke und **Edgar F. Smith**, *Derivate komplexer anorganischer Säuren.* V. Um zur ermitteln, in welchem Umfange sich Sesquioxyde in komplexe SS. einführen lassen (vergl. das vorst. Ref. über III.), haben Vff. versucht, Verbb. von dem allgemeinen Typus: $R_2O \cdot x Al_2O_3 \cdot y WO_3$, $R_2O \cdot x Fe_2O_3 \cdot y WO_3$, $R_2O \cdot x Cr_2O_3 \cdot y WO_3$, $R_2O \cdot x Ni_2O_3 \cdot y WO_3$, $R_2O \cdot x Mn_2O_3 \cdot y WO_3$, $R_2O \cdot x Bi_2O_3 \cdot y WO_3$ darzustellen. Alle diese Verbb. konnten erhalten werden. Auch Verbb. vom Typus $R_2O \cdot x Fe_2O_3 \cdot y P_2O_5 \cdot z WO_3$ etc. wurden dargestellt. Durch Einführung des Pentoxyds scheint die Beständigkeit und Kristallisationsfähigkeit dieser Salze vergrößert zu werden. In der vorliegenden Abhandlung werden nur Al_2O_3 u. Bi_2O_3 enthaltende Salze beschrieben.

Ammoniumaluminicowolframat, $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9WO_3 \cdot 4H_2O$. B. Überschüssiges, frisch gefälltes u. gut ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd wird 15—20 Stdn. lang mit Ammonium-p-wolframat gekocht. Halbdurchscheinende M., sehr beständig. Die Lsg. wird durch NH_3 nicht gefällt u. durch verd. HCl und verd. HNO_3 weder in der Kälte, noch in der Wärme verändert. Das trockne, gepulverte Salz löst sich vollkommen in konz. HNO_3, auch beim Kochen tritt keine Fällung ein. Aus der Lsg. in konz. HCl wird nur bei anhaltendem Kochen gelber Nd. gefällt. In der wss. Lsg. verursacht Merkuronitrat gelblich-weißen Nd., $BaCl_2$ einen in h. W. fast unl. Nd., der sich nach dem Trocknen in SS. nicht löst. Zur Analyse wurde das gepulverte, bei Wasserbadtemperatur getrocknete Salz bei gelinder Rotglut geglüht (Verlust = $NH_3 + H_2O$). Das geglühte Material wurde mit $KHSO_4$ geschmolzen und die Schmelze mit 125 ccm W. 15 ccm HNO_3 u. einigen Tropfen HCl digeriert. Nach vollständiger Zers. wird filtriert und aus dem Filtrate Al durch NH_3 gefällt. Ist das Aluminiumhydroxyd noch mit WO_3 verunreinigt, so wird das Schmelzen wiederholt. NH_3 wird in üblicher Weise bestimmt. — *Silberammoniumaluminicowolframat*, $11Ag_2O \cdot 21(NH_4)_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 36WO_3$, wird als gelblichweißer Nd. durch $AgNO_3$ aus der deutlich ammoniakal. Lsg. des Ammoniumaluminicowolframats gefällt. Kristallinische M., unl. in reinem W., l. in NH_3- oder HNO_3-haltigem W.

Ammoniumbismuticowolframat, $3(NH_4)_2O \cdot 2Bi_2O_3 \cdot 11WO_3 \cdot 10H_2O$, scheidet sich aus konz. Lsgg. als Öl aus, das zu gelbem, durchscheinendem Glase erstarrt. Die Lsg. wird durch viel W. nicht gefällt, NH_3 fällt nur beim Kochen weißen voluminösen Nd. Durch konz. HNO_3 werden nur konz., nicht verd. Lsgg. beim Kochen gefällt, der Nd. löst sich wieder in viel h. W. Konz. HCl, nicht verd., fällt beim Kochen WO_3. Merkuronitrat fällt gelblichweißes Merkurobismuticowolframat. — *Kaliumbismuticowolframat*, $3K_2O \cdot 2Bi_2O_3 \cdot 11WO_3 \cdot 15H_2O$, wird als gelbes Öl durch KBr aus h. gesättigter Lsg. des Ammoniumbismuticowolframats gefällt. Erstarrt nach wiederholter Behandlung mit KBr und Waschen mit kleinen Mengen warmen W. auf dem Wasserbade zu citronengelbem Glase. Zur Best. des K wurde eine gewogene Menge des Glases mit W. bedeckt und Merkuronitrat in geringem Überschuß zugesetzt. Dann wurde mit NH_3 alkal. gemacht, der Überschuß durch Kochen entfernt, noch einige Tropfen Merkuronitrat zugesetzt, nach $^1/_2$-stündigem Stehen filtriert u. der Nd. mit warmem W. gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit H_2SO_4 angesäuert, Hg als Sulfid gefällt und durch Eindampfen des Filtrats vom HgS K_2SO_4 erhalten. — *Strontiumbismuticowolframat*, $3SrO \cdot 2Bi_2O_3 \cdot 11WO_3 \cdot 11H_2O$, entsteht durch Einw. gesättigter $SrCl_2$-Lsg. auf das K-Salz. Gelbe, glasartige M., unl. in reinem, l. in HNO_3-haltigem W. Sr wurde wie K beim K-Salz bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1229—34. Dezbr. [25/9.] 1903. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

Emil Schaefer, *Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen.* Während HALLOPEAU die Existenz von $K_2W_3O_9$ und $K_2W_5O_{15}$ behauptet, gibt es nach v. KNORRE nur $K_2W_4O_{12}$. Als Mängel der Unterss. des erstgenannten Autors er-

wähnt Vf. die ungenügende analytische Definition u. die ungenügende Reinigung des Materials. Z. B. ist die notwendige Behandlung mit Königsw. unterblieben. Natriumhaltige käufliche Wolframsäure muſs bei der Darst. der Bronzen vermieden werden. Zur analytischen Aufschlieſsung verschmolz Vf. die Bronzen mit S und dampfte sie im Rosetiegel mit Königsw. ein. Aus der HNO_3-haltigen Lsg. wird die Wolframsäure abfiltriert und geglüht. Bisweilen kann man die Zers. durch ammoniakalische Silberlsg. bewirken. Vf. konnte, gleichgültig, ob er von einem Gemenge von K_2O und $4WoO_3$ oder von Kaliumparawolframat ausging, nur immer zu dem von V. KNORRE beschriebenen $K_2W_4O_{13}$ kommen, dessen Existenz also allein bestätigt ist, während für die von HALLOPEAU beschriebenen *Kaliumwolframbronzen* nicht der geringste Anhalt vorliegt. — *Thalliumwolframat* konnte Vf. nicht darstellen und für das Bestehen von *Rubidiumwolframat* keine einwandfreien Beweise erbringen. — *Rubidiumpentawolframat*, aus Rb_2O und $3{,}5\,WO_3$ glänzende Blättchen der Zus. $Rb_2W_5O_{12}$. — *Rubidiumoktowolframat*, $Rb_2W_8O_{25}$, hat Vf. nur in Mischung mit Bronze erhalten. Durch Unters. von *Thalliumparawolframat* will Vf. eine Entscheidung über die Zus. der Parawolframate erbringen. Nach seinen mit groſsen Schwierigkeiten verknüpften Analysen gibt er dem Thalliumparawolframat die Formel $5Tl_2O \cdot 12WO_3$ und sieht den Beweis für die Zus. aller ähnlicher Verb. im Verhältnis 5 : 12 als erbracht an. — *Rubidiumparawolframat*, $5Rb_2O \cdot 12WO_3 \cdot 18H_2O$. — Durch Elektrolyse einer wss. Lsg. von normalem Natriumwolframat in einer Zelle, deren Elektrodenräume durch ein Diaphragma getrennt waren, erhielt Vf. Natriumwolframat, solange die Anodenfl. noch alkal. reagierte, und Metawolframat, wenn sie sauer geworden war. Schlieſslich scheidet sich Wolframsäurehydrat ab. Beim Kaliumwolframat finden sich ähnliche Verhältnisse. — Beim NH_4-Salz kompliziert sich die Zerlegung dadurch, daſs starke Erwärmung und Endosmose beobachtet wird, sonst sind bei guter Kühlung die Resultate die gleichen. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 142—83. 18/1. 1904. [5/12. 1903.] Berlin. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) MEUSSER.

F. A. Gooch u. **R. W. Curtis**, *Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure.* Wenn HCl in wss. Lsg. auf ein Vanadat einwirkt, so wird dieses reduziert nach der Gleichung $V_2O_5 + 2HCl = V_2O_4 + H_2O + Cl_2$. Indessen muſs zur Vervollständigung der Rk. nach der rechten Seite hin die Konzentration des Cl möglichst klein gemacht werden; die Vff. erreichen das, indem sie mit HCl kochen, dann abkühlen und gasförmiges HCl durchleiten. Wie die Verss. zeigen, kann die Rk. in der Kälte, wenn auch langsam, so doch vollständig zu Ende gehen. Ersetzt man das HCl durch HBr, so geht die Reduktion noch weiter, u. in einem Falle erhielten die Vff. einen Rückstand, der aus $^1/_6$ Tetroxyd und $^5/_6$ Trioxyd bestand. Nach ROSENHEIM wird Vanadinsäure nicht durch HJ aus KJ und H_2SO_4 vollständig zu Tetroxyd reduziert. Wie Vff. fanden, ging die Reduktionswirkung, gemessen an dem in die Vorlage destillierten J, etwas über das Tetroxyd hinaus. Es scheint, daſs unter Konzentrationsverhältnissen, bei denen J in Abwesenheit von Vanadinsäure noch nicht auftritt, in ihrer Ggw. mehr J frei gemacht wird, als der Reduktion zu Tetroxyd entspricht. Unter Anwendung von KJ und HCl konnte die Vanadinsäure leicht bis zum Trioxyd reduziert werden, ohne daſs, wie von anderer Seite empfohlen ist, H_3PO_4 zugesetzt wurde. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **17**. 41—48; Z. f. anorg. Ch. **38**. 246—55. Januar. Kent. Chemical Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Wilhelm Kettembeil, *Beiträge zur Kenntnis der Amalgame.* Vf. unterscheidet drei Klassen von amalgambildenden Elementen. In die erste rechnet er die beiden ersten Gruppen des periodischen Systems mit so beständigen Amalgamen, daſs die

Abscheidung sogar aus wss. Lsgg. erfolgt. In die zweite Klasse kommen die beiden nächsten Gruppen mit B, C, Si, Al und seltenen Erden, deren Amalgame aus wss. Lsgg. nicht abgeschieden werden können. Die dritte Klasse enthält die übrigen Metalle. Dem Vf. gelang es nicht, Amalgame der seltenen Erden durch Elektrolyse der Salzlsgg. an Hg-Kathoden zu erhalten. Mit der von GLASER beschriebenen Anordnung hat Vf. weiterhin die Zersetzungsspannungen der zweiten Gruppe auch an Quecksilber untersucht, um in die Amalgambildung Einblick zu gewinnen. In gesättigten Barytlsgg. findet Vf. den ersten Knick bei 1,07 Volt statt des berechneten von 1,045. Den zweiten Knick beobachtet er 0,09 Volt darüber, GLASER 0,105 Volt über dem Wasserstoffpunkt. Das erklärt sich aber durch die stärkere Konzentration an Ba. An Hg ist dieser Punkt undeutlich bei 1,215 Volt wiederzuerkennen, während er in n. Lsg. bei 1,265 sehr deutlich war. Für gesättigte Lsgg. von $Mg(OH)_2$ erkennt Vf. den ersten Knick bei 0,78 Volt, und an Pt u. Hg 0,5 über dem Wasserstoffpunkt noch einen zweiten. In Übereinstimmung mit GLASER, der mit Platinelektrode gearbeitet hatte, findet Vf. die Knicke über dem Wasserstoffpunkt für Na und Mg an Quecksilber. Einen Beweis für die Existenz eines KH_2-Ions zu erbringen, blieb dem Vf. versagt. Dagegen konnte er experimentell eine Folgerung aus der Formel $ln \frac{C_1}{c_1} = ln \frac{C_2}{c_2}$ (Index $_1$ gilt für K und $_2$ für Na) belegen, daſs 1. ein Na-Amalgam der Konzentration a einem K-Amalgam der Konzentration b äquipotentiell sein muſs, nachdem K-Amalgam aus Na-Amalgam unter Kalilauge entstanden ist, und daſs auch in umgekehrter Richtung Na-Amalgam, wenn man K-Amalgam unter Na-Lsg. bringt, sich bilden muſs. Mit der NERNSTschen Formel und Zahlen von SACK und REUTER zeigt der Vf., wie man ableiten kann, welche Konzentration ein Amalgam des einen Metalls haben wird, wenn man von einem bestimmten des anderen ausgeht. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 213 bis 229. 18/1. 1904. [10/11. 1903.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

Organische Chemie.

André Kling, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Epichlorhydrin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 14—16. 5/1. — C. **1903**. II. 1414.) DÜSTERB.

André Kling, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Acetol und dessen Ester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. II. 1414). Nachzutragen ist folgendes. *Methyldiäthylcarbinol*, $(CH_3)(C_2H_5)_2C \cdot OH$, Kp_{760}. 119 bis 121°. *Butylglykolmonoacetin*, Kp_{760}. 125°, weniger leicht veränderlich, als das Amylglykolmonoacetin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 16—19. 5/1. Ecole de Physique et Chimie Lab. von HANRIOT.) DÜSTERBEHN.

Béhal u. Sommelet, *Über eine Methode zur Synthese der Aldehyde.* Vff. haben gefunden, daſs die Aldehyde $R_2CH \cdot CHO$ + $RR'CH \cdot CHO$ durch Erhitzen der α-Glykoläther $R_2COH \cdot CH_2OX$, bezw. $RR'COH \cdot CH_2OX$ mit Oxalsäure entstehen. Diese Umsetzung vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$2RR'COH \cdot CH_2OX + C_2O_4H_2 = C_2O_4X_2 + 2RR'CH \cdot CHO + 2H_2O,$$

in der X ein Alkylradikal oder einen einwertigen aromatischen Rest bedeutet. Die als Ausgangsmaterial für die Darst. der Aldehyde $R_2CH \cdot CHO$ dienenden Äther $R_2COH \cdot CH_2OX$ gewannen Vff. durch Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Äthoxyessigsäureäthylester in einer Ausbeute von etwa 60%. Dargestellt wurden folgende Äther: *Dimethyläthoxymethylcarbinol*, $(CH_3)_2COH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp. 129°, *Diäthyl-*

äthoxymethylcarbinol, $(C_2H_5)_2COH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp. 168°, *Dipropyläthoxymethylcarbinol*. $(C_3H_7)_2COH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp. 201°, *Diisobutyläthoxymethylcarbinol*, $(C_4H_9)_2COH \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, Kp_{23}. 112—113°, *Diisoamyläthoxymethylcarbinol*, $(C_5H_{11})_2COH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{25}. 143—144°, *Diallyläthoxymethylcarbinol*, $(C_3H_5)_2COH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{25}. 101—102°, *Diphenyläthoxymethylcarbinol*, $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{20}. 209—210° u. *Diäthylphenoxymethylcarbinol*, $(C_2H_5)_2COH \cdot CH_2OC_6H_5$, Kp_{12}. 140—142°, letzterer jedoch aus C_2H_5MgBr u. Phenoxyessigsäureäthylester. Aus diesen Äthern wurden durch vierstündiges Erhitzen mit 2 Mol. getrockneter Oxalsäure auf 110—115° folgende Aldehyde erhalten: *Isobutylaldehyd*, *Diäthylacetaldehyd*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CHO$, Kp. 117—118°, *Dipropylacetaldehyd*, $(C_3H_7)_2CH \cdot CHO$, Kp. 159—161°, *Diisobutylacetaldehyd*, $(C_4H_9)_2 \cdot CH \cdot CHO$, Kp. 185—186°, *Diisoamylacetaldehyd*, $(C_5H_{11})_2CH \cdot CHO$, Kp_{11}. 103—105°, *Diphenylacetaldehyd*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$, Kp_{10}. 168—170°.

Die zur Darst. der Aldehyde RR'CH·CHO dienenden ÄÄ. $RR'COH \cdot CH_2OC_2H_5$ entstehen bei der Einw. der Organomagnesiumverbb. auf die Ketone $R \cdot CO \cdot CH_2OC_2H_5$, welch' letztere nach dem Verf. von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 38; C. **1901**. I. 298) aus dem Nitril $C_2H_5OCH_2 \cdot CN$ gewonnen wurden. Dargestellt wurden folgende Verbb.: *Äthoxybutanon*, $C_2H_5OCH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp. 145—146°, *Äthoxypentanon*, $C_2H_5OCH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$, Kp. 164—165°, *Äthoxymethylhexanon*, $C_2H_5 \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_5H_{11}$, Kp_{18}. 92—93°, *ω-Äthoxyacetophenon*, $C_2H_5OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Kp_{21}. 134—136°, *Äthoxy-1-äthyl-2-pentanol*, $C_3H_7 \cdot COH(C_2H_5) \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp. 180—184°, *Äthoxy-1-propyl-2-methyl-5-hexanol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH(C_3H_7) \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{12}. 109—113°, *Äthoxy-1-methyl-2-oktanol-2*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot COH(CH_3) \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{14}. 110—112°, *Äthoxy-1-methyl-2-nonanol*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot COH(CH_3) \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{16}. 130—133°. *Äthylpropylacetaldehyd*, $C_3H_7 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$, Kp. 141—143°, *Propylisoamylacetaldehyd*, $C_5H_{11} \cdot CH(C_3H_7) \cdot CHO$, Kp. 195—198°, *Methyl-2-oktanal*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, Kp_{22}. 92°, *Methyl-2-nonanal*, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, Kp_{20}. 98—100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 89—92. (11/1*.).) DÜSTERBEHN.

O. Anselmino, *Über die Salzbildung von aromatischen Basen mit Dicarbonsäuren.* Bei diesen Salzbildungen handelt es sich nicht darum, welches Salz, sauer oder neutral, aus der wss. Lsg. auskristallisiert, sondern dafs bei der Kombination von solchen SS. u. Basen, die nur saure Salze geben, beliebig wechselnde Mengen SS. und Basen in wss., alkoh. oder äth. Lsg. oder ohne Lösungsmittel, bei Zimmertemperatur oder bis zu 100°, immer dasselbe Resultat ergeben, und dafs ferner wss. Lsgg. dieser SS. nur je 1 Mol. der betreffenden Base aufzunehmen vermögen. — *Oxalsäure* bildet mit Anilin und p-Anisidin je nach den Mengenverhältnissen saure oder neutrale Salze; das saure Salz geht durch sd. A. in das neutrale über. p-Toluidin, Monomethylanilin, m-Toluidin, Mesidin u. Monomethyl-o-toluidin bilden ebenfalls saure und neutrale Salze, doch gehen die sauren Salze durch sd. A. nicht in die neutralen über. Dimethylanilin, Pyridin u. Chinolin geben nur saure Salze. — *Malonsäure*: Anilin u. p-Toluidin bilden nur saure Salze. — *Bernsteinsäure*: Anilin u. p-Anisidin bilden saure Salze von relativ grofser Beständigkeit, p-Toluidin gibt ein wenig beständiges saures Salz. Mono- u. Dimethylanilin u. Pyridin bilden keine Salze. — *Sebacinsäure*: Anilin- u. p-Toluidin bilden keine Salze. — Die Fähigkeit zur Salzb. scheint also mit abnehmender Stärke der S., aber auch mit zunehmender Stärke der Base abzunehmen. — Oxalate: Saures Anilinsalz, $C_8H_9O_4N$, F. 163°. Neutrales Anilinsalz, $C_{14}H_{16}O_4N_2$, F. 175°. Saures p-Anisidinsalz, $C_9H_{11}O_5N$, F. 186°. Neutrales p-Anisidinsalz, $C_{16}H_{20}O_6N_2$, F. 199°. Saures p-Toluidinsalz, $C_9H_{11}O_4N$, F. 178°. Neutrales p-Toluidinsalz, $C_{16}H_{20}O_4N_2$, F. 183—184°. Neutrales Monomethylanilinsalz, $C_{16}H_{20}O_4N_2$, F. 113°. Saures Dimethylanilinsalz, $C_{10}H_{13}O_4N$, F. 141°. Saures Pyridinsalz, $C_7H_7O_4N$, F. 151—152°. Saures Chinolinsalz, $C_{11}H_9O_4N$, F. 105°, unscharf. — Malonate: Saures Anilinsalz, $C_9H_{11}O_4N$, F. 91—92°. Saures p-Tolui-

dinsalz, $C_{10}H_{18}O_4N$, F. 114°. — Succinate: Saures Anilinsalz, $C_{10}H_{18}O_4N$, F. 122°. Saures p-Anisidinsalz, $C_{11}H_{15}O_5N$, F. 125°. Saures p-Toluidinsalz, $C_{11}H_{16}O_4N$, F. 123—124°. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 494—99. [20/11. 1903.] Greifswald.) DÜSTERBEHN.

P. W. Robertson, *Studien über vergleichende Kryoskopie. Teil I. Die Fettsäuren und ihre Derivate in Phenollösung.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 81.) Nachstehende Tabelle enthält die untersuchten Substanzen; unter Δ_1 ist zu verstehen die Molekulardepression für 1°, unter Δ die prozentuale Änderung des reziproken Wertes der Molekulardepression der jeweilig untersuchten Substanz in dem verwandten Lösungsmittel bei successivem Substanzzusatz innerhalb eines Intervalls von $\Delta/20$ Graden, wobei Δ die durchschnittliche Molekulardepression des Lösungsmittels bedeutet. Im vorliegenden Fall (für Phenol) beträgt dieselbe 70, $\Delta/20$ wird also gleich 3,5.

	Δ	Δ_1		Δ	Δ_1
Essigsäure	23	71	α-Chlorphenylessigsäure	3	71,5
Propionsäure	13	70	Trichloressigsäure	2	68
Buttersäure	14	69	Äthylmalonsäure	31	72
Valeriansäure	11	67,5	Methylbernsteinsäure	47	66
Capronsäure	12	67	Sebacinsäure	16	70
Heptylsäure	9	66	Dibrommethylbernsteinsäure	11	—
Caprylsäure	15	68			
Caprinsäure	28	67	Milchsäure	16	—
Laurinsäure	42	64	Mandelsäure	22	70
Palmitinsäure	80	68	Benzilsäure	5	69,5
Stearinsäure	98	70,5	Oxydiphenylessigsäure	4	82
Isovaleriansäure	17	72,5	Dioxystearinsäure	7	73
Isobuttersäure	9	69	Isonitrosovaleriansäure	37	63,5
Methyläthylessigsäure	8	72,5	Phenylaminoessigsäure	17	69,5
Chloressigsäure	14	71	Hippursäure	—14	72,5
Bromessigsäure	12	72	Phenylaminophenylessigsäure	—16	80
Phenylessigsäure	14	69			
Phenylpropionsäure	14	70	Lävulinsäure	— 2	82
Brombuttersäure	8	77	Zimtsäure	17	69
Brompalmitinsäure	66	80	Ölsäure	39	75

(J. Chem. Soc. London **83**. 1425—40. 31/12. 1903. Wellington, New-Zealand. Victoria College Laboratory.) HENLE.

Hans und Astrid Euler, *Über α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester und Derivate desselben.* Wie die Vff. vor kurzem (S. 357) nachwiesen, entsteht aus β-Aminocrotonsäureester und Amylnitrit ein sich bei 170° zers. NH_4-Salz, das mit salpetriger S. eine Verb. $C_6H_9O_4N$ liefert. Für letztere wurde l. c. die Formel eines *γ-Isonitrosoacetessigesters* als wahrscheinlich angenommen; inzwischen ist die Substanz jedoch als identisch mit V. MEYERs *α-Isonitrosoacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot COOC_2H_5$, erkannt worden, denn sie liefert mit Phenylhydrazin das bei 150° schm. 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon. Hieraus folgt dann weiter, daſs das NH_4-Salz dem *α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester* zugehört, während sich für die mit HBr entstehende Verb. $C_6H_8O_4N_2$ und die Triazolderivate nunmehr die l. c. erst in zweiter Linie berücksichtigten Formeln ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 47—49. 23/1. 1904. [16/12. 1903.] Stockholm. Högskola.) STELZNER.

J. W. Brühl, *Optisches Verhalten und Konstitution der Nitrosoalkylurethane und des Anthranils. Berichtigung.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3634; C. **1903**. II. 1331.) Vf. teilt mit, daſs in der genannten Abhandlung sämtliche Brechungsindizes u. daher

auch alle daraus abgeleiteten Werte um eine Kleinigkeit zu groß angegeben worden sind; Vf. gibt daher in der vorliegenden Berichtigung die richtigen Werte; die Endresultate werden hierdurch unwesentlich geändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4294—95. 29/12. [5/12.] 1903. Heidelberg.) HÖNIGSBERGER.

A. Bloch, *Einwirkung des Phenylisocyanats auf einige einwertige Alkohole.* Vf. hat die Eigenschaften der durch Einw. von Phenylisocyanat auf Oktyl-, Undecyl-, Hexadecyl- und Myricylalkohol entstehenden Urethane studiert. *Primäres n. Oktylphenylurethan*, $C_8H_{17}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, farblose Prismen aus A., F. 69°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., swl. in PAe., unl. in W. Ausbeute 60%. Zers. sich beim raschen Erhitzen in Diphenylharnstoff u. Zersetzungsprodd. des Oktylalkohols, beim Erhitzen im Rohr auf 200° teilweise in CO_2, Anilin und Zersetzungsprodd. NH_3 liefert bei 180° Ammoniumcarbonat, Anilin u. Oktylalkohol. Erhitzen mit Anilin führt zu einer geringen B. von Diphenylharnstoff. — *Sekundäres Oktylphenylurethan*, braune, bei —28° noch nicht erstarrende Fl. Zerfällt beim Erhitzen unter n. Druck oder im Vakuum bei 200° in seine Komponenten, zers. sich beim Erhitzen im Rohr völlig erst bei 300° unter B. von Anilin. NH_3 liefert bei 180° Oktylalkohol, CO_2 und Anilin. Barytw. und 10%ig. Kalilauge sind ohne Einw., 50%ige Kalilauge ruft teilweise Zers. in CO_2, Anilin u. A. hervor. — *Undecylphenylurethan*, $C_{11}H_{23}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 55—55,5°, l. in k. PAe. und Holzgeist, leichter in A., Ä., Bzl., Chlf. — *Hexadecylphenylurethan* (*Cetylphenylurethan*), $C_{16}H_{33}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, weiße Blättchen aus A., F. 73,5°, fast unl. in PAe. u. k. A., l. in h. A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Kp. gegen 310° unter geringer Zers., $Kp_{17,5}$. 244—250° ohne Zers. Wird im Rohr bei 350° nur zum geringen Teil zers. NH_3 liefert bei 180° CO_2, Anilin und Cetylalkohol. Anilin ist fast ohne Einw. Barytw., 10- u. 50%ig. Kalilauge reagieren nicht, 75%ig. Kalilauge bewirkt Zers. in Anilin, A. u. CO_2. P_2O_5 liefert Phenylisocyanat. — *Myricylphenylurethan*, $C_{30}H_{61}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, in sehr geringer Ausbeute aus Myricylalkohol und Phenylisocyanat in Chlf.- oder CCl_4-Lsg. bei 60—70°, Kristalle, F. 91,5°. Wird durch NH_3 im Rohr in CO_2, Anilin und A. gespalten. Zersetzt sich bereits bei seiner Bildungstemperatur z. T. wieder. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 49—53. 5/1. Nancy. Lab. f. pharm. Chem.) DÜSTERB.

W. Plotnikow, *Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff.* (Z. f. anorg. Ch. 38. 132—37. — C. 1903. I. 19.) MEUSSER.

Richard, *Beitrag zur Kenntnis der Quecksilberoxycyanide.* Die Unters. verschiedener unter der Bezeichnung Quecksilberoxycyanid in den Handel gebrachter Präparate zeigte, daß dieselben fast ausnahmslos aus $HgCy_2$ bestanden. Demnach kommen wahrscheinlich die für das Oxycyanid in den letzten Jahren beschriebenen therapeutischen Eigenschaften dem Cyanid zu. Die Darst. von $HgCy_2HgO$ gelang Vf. durch 3stünd. Kochen von 100 g $HgCy_2$ mit 70 g gelbem HgO in 1 l W.; das dabei erhaltene Prod. wurde nach 15stünd. Trocknen in der Luftleere über H_2SO_4 analysiert. Die kristall. Verb. ist ziemlich unbeständig, wenigstens bei Temperaturen über 80°. Bei trockener Hitze (zwischen 80—100°) zers. sich das Oxycyanid, dagegen hält es sich in W. von 80—90° ziemlich gut. Das Oxycyanid ist schwerer in W. u. A. l., als das $HgCy_2$; 100 Tle. W. von gewöhnlicher Temperatur l. 1,1 g $HgCyHgO$ und 110 Tle. A. von 90° 1 Tl. davon auf. Während KOH und NaOH die Verb. nicht färben, liefert konz. NH_3 einen gelben Nd. von HgO.

Die von den Kristallen des Oxycyanids verbleibenden Mutterlaugen scheinen zwischen dem $HgCy_2$ u. dem äquimolekularen $HgCy_2HgO$ liegende Oxycyanide zu enthalten, welche wahrscheinlich auch während des Umkristallisierens des letzteren

aus W. von 80—90° sich bilden, und zwar bei Abwesenheit von einem Überschuſs von gelbem HgO. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 553—57. 1/12. 1903.) PROSKAUER.

Bouchetal de la Roche, *Einwirkung der sekundären Basen auf die Phenolcarbonate.* Die sekundären Basen der Fettreihe reagieren mit den Phenolcarbonaten ziemlich leicht unter B. der korrespondierenden Carbamate. Die sekundären aromatischen Basen reagieren dagegen nicht oder nur schwierig. Piperidin, Dimethylpiperazin u. Tetrahydrochinolin bilden bekanntlich mit den Phenolcarbonaten Urethane. — *Diäthylphenylcarbamat*, $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_5$, aus 1 Mol. Phenolcarbonat und 2 Mol. Diäthylamin bei 110° im Rohr, farblose Fl., Kp_{15}. 150°. — *Diäthyl-o-kresylcarbamat*, $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Kristalle, F. 52°, Kp_{15}. 178—179°. l. in A., Ä. und Bzl. — *Dipropyl-o-kresylcarbamat*, $(C_3H_7)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot CH_3$, aus 1 Mol. o-Kresolcarbonat u. 2 Mol. Dipropylamin bei 170°, farblose Fl., Kp_{15}. 180°. *Dipropyl-p-kresylcarbamat*, farblose Fl., Kp_{15}. 185°. — *Dipropylguajacylcarbamat*, $(C_3H_7)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot OCH_3$, farblose Fl. Kp_{15}. 196°. — *Dibenzylphenylcarbamat*, $(C_6H_5CH_2)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_5$, durch 6stündiges Kochen von 1 Mol. Phenolcarbonat mit 2 Mol. Dibenzylamin, farblose Kristalle, l. in A. u. Ä., Kp_{22}. 282—284°. — Die Dibenzylkresyl- u. -guajacylcarbamate sind zähfl. MM. vom Kp. oberhalb 300° unter teilweiser Zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 19—21. 5/1.) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Bildung der Asokörper. Reduktion der o-Nitrobenzyläther.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 38—43. 5/1. — C. **1903**. II. 1060). DÜSTERBEHN.

R. von Walther und **A. Lehmann**, *Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Aminoazobenzol.* Die leichte Reaktionsfähigkeit des Pikrylchlorids und Dinitrochlorbenzols mit primären Basen hat Vff. veranlaſst, auch Aminoazobenzol mit jenen Chlorderivaten umzusetzen. Sie erhielten Dinitro- und Trinitrobenzolazodiphenylaminverbb., deren Studium nicht beendet ist. — Erhitzt man Aminoazobenzol mit Dinitrochlorbenzol längere Zeit auf 130°, so läſst sich durch Auskochen des Reaktionsprod. mit 95%ig. A. und Kristallisation aus Eg. das *α-4-Benzolazo-α₁-2,4-dinitrodiphenylamin*, $C_6H_5(NO_2)_2{}^{2,4}(NH \cdot C_6H_4N{=}NC_6H_5)^1$, gewinnen; orangerot gefärbte Kristalle, F. 175,5—176°. — Mit Pikrylchlorid vollzieht sich die Rk. schon bei Wasserbadtemperatur unter B. von *α-4-Benzolazo-α₁-2,4,6-trinitrodiphenylamin*; goldgelbe Blättchen, F. 176—177°. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 42—44. 7/1. 1904. [Dez. 1903.] Dresden. Technische Hochschule.) VOLLAND.

V. Rothmund u. **K. Drucker**, *Die elektrolytische Dissociation der Pikrinsäure.* Der jetzige Stand der Dissociationstheorie (JAHN, ARRHENIUS, NERNST) wird kurz rekapituliert. Das beste Mittel, die Konzentration des nicht dissociierten Anteils eines starken Elektrolyten zu finden, ist die Best. des Verteilungskoeffizienten des betreffenden Körpers zwischen W. und einem nicht dissociierenden, mit W. nicht mischbaren Lösungsmittel, wie Bzl. Pikrinsäure hat in Bzl. das normale Molekulargewicht und eignet sich sehr gut zur Unters. der Gleichgewichtsverhältnisse bei starken Elektrolyten. Für $^1/_{30}$—$^1/_{500}$-n. wss. Lagg. wird der Verteilungskoeffizient bei 18° bestimmt. Nimmt man das Verteilungs. und das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachsten Form als gültig an, so müssen sich aus den Analysendaten innerhalb der Versuchsfehler konstante Werte für den Verteilungskoeffizienten der nicht dissociierten S. zwischen W. und Bzl. und für die Dissociationskonstante ergeben. Das ist der Fall; der erste Wert wird zu 0,0281, der zweite zu 0,164 gefunden. Die „Wechselwirkung" der nichtdissociierten Moleküle und der Ionen (NERNST, JAHN) kann also vernachlässigt werden.

OSAKA hat Gefrierpunktserniedrigungen von wss. Pikrinsäurelagg. bestimmt:

Molek. / 1000 g H_2O	Erniedrigung	Molekulare Erniedrigung
0,00458	0,01760°	3,84°
0,00839	0,03083°	3,67°
0,01147	0,04111°	3,58°
0,01384	0,04864°	3,51°
0,01624	0,05493°	3,38°
0,01785	0,06014°	3,37°
0,04218	0,1324°	3,14°

Aus diesen Zahlen folgen schwankende Werte für die Dissociationskonstante. Die Kleinheit der Temperaturdifferenzen und die Unsicherheit der Gefrierkonstante lassen die Methode zur Lösung der schwebenden Fragen nicht sehr geeignet erscheinen. Die am meisten benutzte Methode, die Best. des Leitvermögens, leidet unter der Unsicherheit des Wertes von Λ_∞, die besonders bei SS. u. Basen grofs ist. Dafs die Leitfähigkeit an sich ungeeignet ist, um den Dissociationsgrad zu bestimmen, ist noch nicht einwandsfrei bewiesen. Wahrscheinlich sind die tatsächlichen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bei verd. Legg. starker SS. klein, da für recht starke SS. gute Konstanz der Dissociationskonstanten gefunden worden ist (Dichloressigsäure, Bromnitrobenzoesäure, Bromzimtsäure, Dichlorphtalsäure, Tribrombenzoesäure, Sulfobenzoesäure etc.). Wahrscheinlich sind die allgemein benutzten Werte für die Beweglichkeit des Wasserstoffions zu grofs (bei 25° 347 nach Ostwald-Luther, 352 nach Kohlrausch, 365 nach Noyes und Sammet). Die Vff. leiten durch Kombination der nach der Verteilungsmethode gefundenen Dissociationsgrade mit den von ihnen bestimmten Werten für das Leitvermögen die Werte $\Lambda_\infty = 372{,}3$, $\mu_H = 338$ ab. Mit diesem Wert von μ_H finden sie, dafs Jodsäure in $^1/_{32}$—$^1/_{256}$-n. Lsg., Phosphorsäure in $^1/_8$—$^1/_{128}$-n. Lsg. u. Überjodsäure in $^1/_8$—$^1/_{128}$-n. Lsg. dem Massenwirkungsgesetz sehr gut gehorcht, während die Konstanten mit den üblichen μ_H-Werten einen starken Gang erhalten.

Es scheint, dafs bei den Anomalien der starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz gegenüber der individuelle Charakter, die Konstitution der Stoffe sehr wesentlich ist, nicht in erster Linie die Konzentration. (Z. f. physik. Ch. **46**. 827—52. [Okt. 1903.] Prag. Leipzig.) W. A. Roth-Berlin.

F. Bodroux, *Synthese der aromatischen Aldehyde. Jodoform und Bromoform* reagieren bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft auf Phenylmagnesiumbromid unter B. von *Triphenylmethan*. Da die Ausbeute an letzterem durch mehrfache Abänderung der Versuchsbedingungen nicht über 25% der Theorie zu bringen war, ersetzte Vf. das Jodoform und Bromoform durch *Orthoameisensäureäthylester*, erhielt aber an Stelle des erwarteten Triphenylmethans *Benzaldehyd*:

$$C_6H_5MgBr + CH(OC_2H_5)_3 = MgBr\cdot OC_2H_5 + C_6H_5\cdot CH(OC_2H_5)_2,$$
$$C_6H_5\cdot CH(OC_2H_5)_2 + H_2O + HCl = 2C_2H_5OH + HCl + C_6H_5\cdot CHO.$$

Die Ausbeute an Benzaldehyd betrug 90%, wenn 60 g Orthoameisensäureester mit 100 g Brombenzol u. 15 g Mg in äth. Lsg. 6 Stunden zum Sieden erhitzt wurden. Aus Orthoameisensäureester u. p-Tolylmagnesiumbromid entstand zu 65% *p-Tolualdehyd*, gemischt mit dem korrespondierenden Acetal, aus dem Ester u. Benzylmagnesiumchlorid zu 20% *Phenylacetaldehyd*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 92—94. [11/1.*].) Düsterbehn.

Robert Crosbie Farmer, *Saure Salze einbasischer Säuren*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 163.) Es wurden saure K- u. NH_4-Salze der *Benzoe-*

säure, *m-* und *p-Toluylsäure*, *o-*, *m-* u. *p-Brombenzoesäure*, *o-*, *m-* u. *p-Nitrobenzoesäure* und der *o-* und *p-Oxybenzoesäure* dargestellt; ihre Existenz beruht darauf, daſs das Hydroxylsauerstoffatom der CO_2H-Gruppe vierwertig auftritt und so die B. von Salzen vom Typus $\frac{R\cdot CO}{R\cdot CO\cdot O}>O<\frac{Me}{H}$ ermöglicht. Die Darst. der Salze geschah durch Vermischen der berechneten Mengen KOH oder NH_3 mit der freien S. in alkoh. Lsg.; in den meisten Fällen schieden sich die sauren Salze langsam aus und konnten durch Umkristallisieren aus A. gereinigt werden. — Die folgenden Salze wurden erhalten: Saures K-Benzoat, $KH(C_7H_5O_2)_2$, farblose Blättchen, wl. in A. — Saures NH_4-Benzoat, $(NH_4)H(C_7H_5O_2)_2$, farblose Platten aus A., F. ca. 190°, wl. in A., unl. in Ä. — Saures K-m-Toluat, $KH(C_8H_7O_2)_2$, Nadeln, sll. in A. — Saures NH_4-m-Toluat, $(NH_4)H(C_8H_7O_2)_2$, tafelförmige Kristalle, mäſsig l. in A. — Saures K-p-Toluat, $KH(C_8H_7O_2)_2$, Platten, wl. in A. — Saures NH_4-p-Toluat, $(NH_4)H(C_8H_7O_2)_2$, Nadeln, wl. in A. — Saures K-o-Brombenzoat, $KH(C_7H_4O_2Br)_2$, nadelförmige Kristalle, sll. in A. — Saures NH_4-o-Brombenzoat, $(NH_4)H(C_7H_4O_2Br)_2$, flache, prismatische Kristalle, sll. in A. — Saures K-m-Brombenzoat, $KH(C_7H_4O_2Br)_2$, farblose Platten, ll. in A. — Saures NH_4-m-Brombenzoat, $(NH_4)H(C_7H_4O_2Br)_2$, farblose Platten. — Saures K-p-Brombenzoat, $KH(C_7H_4O_2Br)_2$, farblose Blättchen, swl. in k. A. — Saures NH_4-p-Brombenzoat, $(NH_4)H(C_7H_4O_2Br)_2$, Schuppen. — Saures K-o-Nitrobenzoat, $KH(C_7H_4O_4N)_2$, blaſsgelbe, flache Prismen. — Saures K-m-Nitrobenzoat, $KH(C_7H_4O_4N)_2$, blaſsgelbe Nadeln. — Saures NH_4-m-Nitrobenzoat, $(NH_4)\cdot H(C_7H_4O_4N)_2$, blaſsgelbe Nadeln. — Saures K-p-Nitrobenzoat, $KH(C_7H_4O_4N)_2$, blaſsgelbe Nadeln, wl. in A. — Saures NH_4-p-Nitrobenzoat, $(NH_4)H(C_7H_4O_4N)_2$, blaſsgelbe Nadeln. — Saures K-Salicylat, $KH(C_7H_5O_3)_2$, Prismen, mäſsig l. in A. — Saures K-p-Oxybenzoat, $KH(C_7H_5O_3)_2$, Schuppen, wl. in A. — Saures NH_4-p-Oxybenzoat, $(NH_4)H(C_7H_5O_3)_2$, Prismen, wl. in k. A. (J. Chem. Soc. London **83**. 1440 bis 1449. 31/12. 1903. Birmingham. Univ.) HENLE.

Paul Thibault, *Über einige Verbindungen des Wismuts mit den Oxybenzoesäuren.* Vf. hat kristallinische Verbb. des Bi mit p-Oxybenzoesäure, β-Resorcylsäure und Oxysalicylsäure dargestellt, indem er das wasserfreie Wismutoxyd mit einem Überschuſs der betreffenden S. in Ggw. von W. auf dem Wasserbade behandelte, bis die gelben Kristalle des Oxyds verschwunden waren, die M. sodann zur Trockne dampfte und den Rückstand mit wasserfreiem Ä., bezw. mit W. oder A. auswusch. Die Wismutverb. der *p-Oxybenzoesäure*, $(C_7H_5O_3)_3Bi$, ist ein aus mkr. Nadeln bestehendes, weiſses Pulver, zers. sich bei 215°, ohne zu schm., wird durch alle gewöhnlichen Lösungsmittel mit Ausnahme von wasserfreiem Ä., ferner durch Alkalien und SS. zerlegt. Die Bi-Verb. der m-Oxybenzoesäure war nicht rein zu erhalten, da sie auch durch Ä. zers. wird. Die Wismutverb. der *β-Resorcylsäure*, $C_7H_5O_6Bi$, bildet ebenfalls ein aus Nadeln bestehendes weiſses Pulver von der D^{16}. 2,62, welches sich bei 208° zers., ohne zu schm., in W. u. den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. ist u. von verd. SS. und Alkalien zersetzt wird. Die Wismutverb. der *Oxysalicylsäure*, $C_7H_5O_6Bi$, gelblichweiſses, mikrokristallinisches Pulver, D^{16}. 3,03, zers. sich bei 200°, ohne zu schm., gleicht im übrigen dem Bi-Salz der β-Resorcylsäure. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der beiden letzteren Salze gegen W. — Das wasserhaltige Wismutoxyd wird von den drei SS. nicht angegriffen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 36—38. 5/1. Paris. Lab. f. pharm. Chem. d. Pharmazieschule.) DÜSTERBEHN.

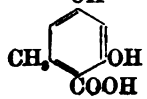
L. Vanzetti, *Über die Veratroilameisensäure und ihr Reduktionsprodukt.* Bei der Oxydation von *Dimethylolivil* (vgl. Vf. und KÖRNER, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 122; C. **1903**. I. 920) in KOH-Lsg. mittels 2%ig. $KMnO_4$ entsteht neben *Veratrumsäure* und *Oxalsäure* eine S., die, über die Natriumdisulfitverb. ge-

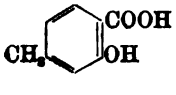
reinigt, als die *Veratroilameisensäure* (*3,4-Dimethoxybensoylcarbonsäure*), $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3COCOOH$, aus feuchtem Bzl. Tafeln und Prismen, die bald opak werden, F. 138—139°, im Licht sich bräunend, identifiziert wurde. Schm. KOH verwandelt sie in *Protokatechusäure*, CrO_3 unter CO_2-Entw. in *Veratrumsäure;* bei trockener, besonders durch schnelles Erhitzen bewirkter Dest. der S. entsteht *Methylvanillin*. — Salze. NH_4- und Alkalisalze sind sll. in W., aus A. in Nadeln kristallisierend. K-Salz, $C_{10}H_9O_5K$, lichtbeständig. Ag-Salz, $C_{10}H_9O_5Ag$, aus W. oder A. Kristalle, am Licht sich bräunend. Ba-Salz, lichtbeständige Nadeln, l. in W. Pb-Salz, aus sd. W. lange, am Licht sich gelb färbende Nadeln. Cu-Salz, $(C_{10}H_9O_5)_2Cu + 5H_2O$, aus der K-Salzlsg. mittels $CuSO_4$-Lsg. Grünes Kristallpulver, im Vakuum, beim Erhitzen auf 105° etc. sein Kristallw. unter Dunkelfärbung verlierend. — *3,4-Dimethoxymandelsäure* (*Dioxymethylphenylglykolsäure*), $(CH_3O)_2C_6H_3 : CH(OH)COOH$. B. 5 g Veratroilameisensäure werden, in wenig W. gel., allmählich mit 100 g Natriumamalgam unter Schütteln u. Zusatz von verd. H_2SO_4 versetzt. Aus sd. Bzl. weiße, glänzende Blättchen, $C_{10}H_{12}O_5$, F. 105°, sll. in W. u. Ä., am Licht sich allmählich bräunend u. verharzend unter B. von *Methylvanillin*. Diese S. ist darnach weniger beständig als die entsprechende Ketosäure. — Salze. Alkalisalze, sll. in W. und ll. in verd. A. Ba-Salz, dünne Nadeln, zl. in W. Ag-Salz, $C_{10}H_{11}AgO_5$, aus w. W. Kriställchen, am Licht sich bräunend. Cu-Salz, grün, unl. in sd. W. Pb-Salz, unl. in w. W. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 629—35. 20/12. 1903. Mailand. R. Scuola superiore di Agricultura.)

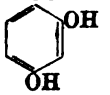
ROTH-Breslau.

J. Herzig und **F. Wenzel**, *Über die Ätherester der β-Resorcylsäure, Orsellinsäure und der Orcincarbonsäure.* Entsprechend der Beobachtung von TIEMANN u. PARISIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2378; C. **81**. 133) haben Vff. festgestellt, daſs β-Resorcylsäure direkt sehr schwer vollständig alkylierbar ist. Sowohl Monomethyl-, als auch Monoäthyläther sind in KOH l.; beide lassen sich mit KOH u. Jodalkyl weiter alkylieren. Die irrtümliche Vermutung von PERKIN (J. Chem. Soc. London **67**. 990; C. **95**. II. 925) und GREGOR (Monatshefte f. Chemie **16**. 881; **17**. 225; C. **96**. I. 103; II. 96), daſs der Monoäthylätherester in Alkali unl. sei, läſst sich durch die starke Hydrolysierung des K-Salzes erklären. Genauere Unterss. haben übrigens ergeben, daſs die Methylverb. in KOH viel leichter l. ist, ähnlich der von BRÜHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3512; C. **1902**. II. 1320) studierten Ester der Kampfocarbonsäure. Beide Tatsachen deuten darauf hin, daſs die Größe der Alkylgruppe auf die Acidität der noch vorhandenen Hydroxylgruppe oder auf die Fähigkeit zur Umlagerung in die Ketoform von groſsem Einfluſs ist.

HERZIG und POLLAK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 660; Monatshefte f. Chemie **23**. 760; C. **1902**. II. 1106; **1903**. I. 710) haben bei Alkylierungsverss. mittels Diazomethan bewiesen, daſs bezüglich der Substituierbarkeit die zum Carboxylrest o-ständige Hydroxylgruppe fast gar nicht reagiert, die p-Stellung hingegen leicht, während die m-Stellung ein Mittelglied bildet. Daſs aber nicht jede o-ständige Hydroxylgruppe gleichwertig ist, beweist die Phloroglucincarbonsäure, die mit Diazomethan ohne weiteres den Diätherester, sehr schwierig den Triätherester liefert. Bei der *Orcincarbonsäure* (I.), *Orsellinsäure* (II.) und *β-Resorcylsäure* (III.) fand die

I. 

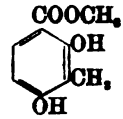
II. 

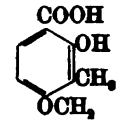
III. 

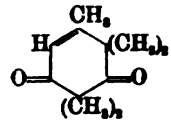
B. des Monoäthersters leicht, die des Diäthersters nur sehr schwierig und bei groſsem Überschuſs von Diazomethan statt. — Vff. haben ferner festgestellt, daſs weder aus Orsellinsäuremethylester, noch aus freier Orcincarbonsäure orcinähnliche

Farbstoffe entstehen, die B. dieser Farbstoffe also nur auf Orsellinsäure und Orcin beschränkt ist. Die Farbstoffe sind beide amorph, entgegen den früheren Angaben von ZULKOWSKY und PETERS (Monatshefte f. Chemie **11**. 231; C. **90**. II. 626), die dem seinerzeit dargestellten Orcein fälschlicherweise kristallinische Struktur zugesprochen hatten. Identität oder Verschiedenheit der beiden Farbstoffe läfst sich nicht sicher entscheiden.

Bei Einw. von Jodmethyl auf das Ag-Salz der β-Resorcylsäure haben HERZIG und BATSCHA (Monatshefte f. Chemie **24**. 114; C. **1903**. I. 966) den Ester einer Methylresorcylsäure (IV.), A. G. PERKIN (l. c.) aus β-Resorcylsäure, Na-Methylat u. Jodmethyl die Methylresorcinmonomethyläthercarbonsäure (V.) und deren Ester erhalten. Da in beiden Fällen Derivv. des 2,6-Dioxytoluols vorliegen, so liefs sich die PERKINsche S. in das 2,6-Dioxytoluol u. hierauf in den Carbonsäureester (IV.) überführen. Durch Behandlung der Orcincarbonsäure (I.) mit Kali und Jodmethyl erhielten Vff. kristallinische, destillable Derivv. des sekundären Orcins, u. a. eine Substanz von der Zus. $C_{11}H_{16}O_2$, der wahrscheinlich Konstitution VI. zukommen dürfte.

IV. 

V. 

VI. 

Experimenteller Teil. I. Über die Ätherester der β-Resorcylsäure in Gemeinschaft mit **B. Batscha**. Mittels Diazomethan entsteht der *Monomethylätherester* (durchsichtige Nadeln, F. 48—50°; ll. in KOH), der beim Verseifen die schon von TIEMANN und PARISIUS dargestellte Äthersäure, $C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot COOH$ (F. 154°), liefert. Äthersäure u. -Ester geben mit $FeCl_3$ intensiv rotviolette Färbung. Durch weitere Alkylierung mittels KOH und Jodmethyl bildet sich hauptsächlich der *Dimethyläthertester*, dessen Verseifung die bereits bekannte *Dimethyläthersäure* (vgl. TIEMANN und PARISIUS, l. c.), F. 108°, ergab. — Bei Darst. des *Monoäthyläthertesters* nach PERKIN erfolgt die Alkylierung der Resorcylsäure unter primärer B. einer p-Äthersäure, die weiter zum Ester alkyliert wird. Letzterer — lange, asbestartige, glänzende Nadeln; F. 53—54° (nach GREGOR 45°) — zeigt intensive Eisenchloridrk. und ist ebenfalls, wenn auch bedeutend weniger als der Methylätherester, in KOH l. Durch Einw. von Jodäthyl und Kali entsteht der *Diäthyläthertester*, der bei Verseifung die von TIEMANN und LEVY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 2215; C. **78**. 150) dargestellte *Diäthyläthercarbonsäure* (F. 99—102°) liefert.

II. Methyläthertester u. Methyläthersäuren der Orcincarbonsäure in Gemeinschaft mit **P. Kurzweil**. Die nach Angaben von A. BISTRZYCKI und ST. v. KOSTANECKI (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1986) aus dem Orcin dargestellte Orcincarbonsäure schm. analog den Beobachtungen SENHOFERS u. BRUNNERS (vgl. Monatshefte f. Chemie **1**. 236; C. **80**. 263) bei 152° (nach v. KOSTANECKI 172°). — *Methylester*; lange, farblose Nadeln, F. 98—99°. Bei Einw. von Diazomethan resultierten der kalil. *Monoäthermethylester* (farblose Nadeln, F. 95—97°) und der kaliunl. *Diäthertester* (kurze, prismatische Kristalle; F. 80—84° aus A.). — Beide Ätherester geben bei Verseifung die entsprechenden SS.: *Monoäthersäure*, F. 169 bis 170°; *Diäthersäure*, F. 178°.

III. Methyläthertester und Methyläthersäuren der Orsellinsäure in Gemeinschaft mit **P. Kurzweil**. Der Methyläthertester wurde teils aus Orsellinsäure mittels Diazomethan, teils aus Lecanorsäure nach dem von HESSE (J. f. pr. Chem. **57**. 268; C. **98**. I. 1301) angegebenen Verf. dargestellt; kurze, prismatische Kristalle, F. 140°. Aus diesem Ester erhält man mit Diazomethan unter N-Entw. den *Monomethyläthertertorsellinsäuremethylester* (weifse, langgestreckte Blättchen, F. 63

bis 65°), der beim Verseifen die *Monomethyläthererorsellinsäure* (F. 145—146°) liefert. — Der *Dimethyläthererorsellinsäuremethylester* — aus Monoätherester mit Diazomethan oder Jodmethyl und KOH — lag nicht völlig rein vor, ergab aber als Verseifungsprod. die *Dimethyläthererorsellinsäure*; kurze, prismatische Kristalle, F. 140° (aus A.).

IV. Behandlung der Orsellinsäure, Orcincarbonsäure und ihrer Alkylierungsprodukte mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in Gemeinschaft mit **P. Kurzweil**. Betreffs der hierbei erzielten negativen Verss., einen dem Orcin ähnlichen Farbstoff zu erhalten, sei auf den theoretischen Teil (S. 511) und die Originalarbeit verwiesen.

V. Über Ätherester einer homologen β-Resorcylsäure und das v-Methylresorcin in Gemeinschaft mit **F. Haiser**. Die durch Methylierung der β-Resorcylsäure nach PERKIN (l. c.) erhaltene Methylresorcinmonomethyläthercarbonsäure (vgl. Formel V.) gab beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure *v-Methylresorcin = 2,6-Dioxytoluol*; F. 116—121°, Kp. 264° (bei 670 mm); sll. in Ä., A. u. H_2O, l. in Bzl. Der von C. ULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1963) angegebene F. 63—66° ist auf Verunreinigungen zurückzuführen, da ein kristallwasserhaltiges Prod. nicht dargestellt werden konnte. Besonders charakteristisch ist die Eisenchloridrk.: eine rotviolette, klare Lsg., die sich im Gegensatz zu den Rkk. des Resorcins u. Orcins beim Erwärmen unter Abscheidung brauner Flocken trübt. — Benzoylderivat des v-Methylresorcins; F. 101—103°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf. und CCl_4, l. in Lg., unl. in H_2O. — Die *v-Methylresorcincarbonsäure* (*2,4-Dioxy-3-toluylsäure*) wurde aus v-Methylresorcin nach dem Verf. von KOLBE-SCHMITT dargestellt; schwach gelbliche, zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 185° unter CO_2-Entw. — Die Überführung der S. in den *Methylresorcylsäuremethylester* wurde mittels Diazomethan bewirkt; lange, seidenglänzende Nadeln, F. 130—132° (nach BATSCHA 126—128°), ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.

VI. Alkylierung der Orcincarbonsäure mit Jodmethyl u. Natrium in Gemeinschaft mit **P. Kurzweil**. Durch 80—100-stündiges Erwärmen einer Lsg. von Orcincarbonsäure, Na-Methylat und Jodmethyl auf dem Wasserbade entsteht neben einem kaliunl. Öl (a) ein kalil. Prod., das sich, in äth. Lsg. mit Natriumdicarbonat geschüttelt, in den unl. Teil b und l. Teil c trennen läßt. — c besteht wesentlich aus unveränderter Orcincarbonsäure und b aus einer geringen, nicht näher untersuchten M. — Aus a ließen sich bei fraktionierter Dest. im Vakuum 2 kristallinische Substanzen isolieren. Bei der einen (F. 59—62°) lag Entcarboxylierung vor, u. da weder Hydroxyl-, noch Methoxylreste vorhanden sind, ist diesem Körper Formel VI. zuzuschreiben. — Die zweite Substanz konnte in einen in A. wl. Anteil vom F. 115—117° (jedenfalls ein *Methylester der S.* $C_{10}H_{12}O_4$) und in einen in A. ll. Anteil (F. 160—162°) zerlegt werden, der wahrscheinlich ein *Dimethylorcin* ($C_9H_{12}O_2$) ist. Genauere Unterss. dieser zwei Verbb. folgen. (Monatshefte f. Chemie **24**. 881—914. 17/12. [9/7.*] 1903. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

VOLLAND.

M. L. Marchlewski, *Über Phylloerythrin*. Durch Extraktion der frischen Fäces einer Kuh mit Chlf. erhielt Vf. eine olivgrüne Fl., welche beim Destillieren violett glänzende Kristalle absetzte, die eine gewisse Ähnlichkeit mit SCHUNCKs Skatocyanin zeigen. Aus A. können sie umkristallisiert werden. Am häufigsten erscheinen sie als braune, rhombische Blättchen mit abgestumpften Ecken. Die Lsg. in Chlf. ist rot, nicht fluoreszierend. Konz. Lsgg. zeigen drei, verd. vier Banden im Spektrum, welche den Wellenlängen:

I. λ = 642—40 II. λ = 609—581 III. λ = 577—57. IV. λ = 536—15

entsprechen. Nach abnehmender Intensität gilt die Reihe: III, II, IV, I. Eine Lsg. des Stoffes in Essigsäure hat ein wenig davon abweichendes Absorptions-

spektrum, während sich SCHUNCKs Skatocyanin hierin ganz anders verhält. Setzt man HCl zur essigsauren Lsg., so wird sie blauviolett, und bei genügender Verdünnung findet eine deutliche Verschiebung der Banden statt. In konz. H_2SO_4 löst sich Phylloerythrin mit grasgrüner Farbe, und die Lsg. zeigt wenige schlecht definierte Banden, aufser einer im Rot. Die Substanz bildet Doppelverbb. mit Salzen des Kupfers und Zinks, hat basische Eigenschaften. In Fäces von Kühen, welche mit chlorophyllfreier Nahrung gefüttert sind, findet sie sich nicht. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1903**. 638—42. 8/10. 1903.) MEUSSER.

Rud. Wegscheider und **Arthur Glogau**, *Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.* XII. Abhandlung: *Über die Veresterung der Phtalonsäure und der Homophtalsäure.* Bei Veresterung der Phtalonsäure auf verschiedenen Wegen (Einw. von Methylalkohol auf freie S. bei Ggw. oder Abwesenheit von HCl, Einw. von Methylalkohol oder Na-Methylat auf das Anhydrid, Einw. von Jodmethyl auf das neutrale Ag-Salz oder saure K-Salz, Einw. von Diazomethan auf die S.) wurde neben dem im unreinen Zustande bereits bekannten Neutralester nur eine der beiden denkbaren isomeren Methylestersäuren von der wahrscheinlichen Formel: $C_6H_4(CO—COOCH_3)(COOH)$ erhalten (F. 79—81°). Diese entsteht auch bei der Halbverseifung des Neutralesters durch HCl oder KOH. Der *neutrale Phtalonsäuremethylester* (F. 66—68°) wurde manchmal (wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Phtalsäuredimethylester) von niedrigerem F. oder ölig erhalten. Phtalonsäure wird durch ein Gemisch von Methylalkohol und H_2SO_4 und wahrscheinlich auch durch konz. methylalkoh. Chlorwasserstoff schon in der Kälte teilweise in *Phtalsäure*, bezw. deren Ester übergeführt.

Von der Homophtalsäure wurden der *neutrale Methylester* (F. 39—42°), die beiden isomeren Methylestersäuren (FF. 96—98° u. 143—145°) und die Äthylestersäuren (FF. 107—108° u. 111—113°) dargestellt. Die bei 96—98° schm. *b-Methylestersäure* entsteht insbesondere bei Einw. von Methylalkohol auf die S. oder ihr Anhydrid, wahrscheinlich auch bei der Einw. von Na-Methylat auf letztere. Die isomere *a-Estersäure* entsteht hauptsächlich aus dem sauren K-Salz mit CH_3J, aus der S. mittels Diazomethan und durch Halbverseifung des Neutralesters. Die Konstitution der Homophtal-b-methylestersäure wurde durch Überführung in die bereits bekannte *Phenylacetamid-o-carbonsäure* ermittelt. Letztere entsteht auch aus Homophtalsäureanhydrid und NH_3. Sie wurde in die bisher unbekannte *Benzylamin-o-carbonsäure* u. in *Phtalimidin* übergeführt, wodurch ein neuer Beweis für die Konstitution des letzteren gewonnen ist. Von der Phenylacetamid-o-carbonsäure verschieden ist die *Homophtalamidsäure*, die aus der a-Methylestersäure und auch aus Homophtalimid entsteht. Endlich wird gezeigt, dafs die Einw. von AA. auf gemischte Anhydride einbasischer SS. in derselben Weise erfolgt, wie die Einw. von AA. auf Dicarbonsäureanhydrid.

Experimenteller Teil. I. Veresterung der Phtalonsäure. Sättigt man eine methylalkoh. Lsg. der Phtalonsäure mit Chlorwasserstoff, versetzt das ölige Reaktionsprod. mit NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. und äthert aus, so erhält man aus der äth. Lsg. den bereits von ZINCKE u. BREUER (LIEBIGs Ann. **226**. 53; C. **84**. 973) beschriebenen neutralen Phtalonsäuremethylester; rhombische, plattenförmige Kristalle, F. 66—68° (aus Methylalkohol). Das den Kristallen anhaftende Öl lieferte stets um 40° schm. Fraktionen, die wahrscheinlich aus verunreinigtem Neutralester bestehen. Die Annahme, dafs dieser niedrig schm. Ester eine polymorphe Modifikation des hoch schmelzenden sei, liefs sich nicht beweisen. — Nach Zusatz von HCl zu der bei obigem Verf. erhaltenen ammoniakalischen Lsg. resultierte die mit 1 Mol. Kristallw. kristallisierende Estersäure, F. 79—80° (F. der entwässerten Estersäure 74—85°). Je geringer die Menge des Chlorwasserstoffs,

desto besser war die Ausbeute an Estersäure. — Bei Einw. eines Gemisches gleicher Vol. H_2SO_4 u. Methylalkohol wurde die Phtalonsäure in der Hauptsache in Phtalsäure u. ihre Ester übergeführt. — Durch Kochen von Phtalonsäure mit Methylalkohol am Rückflußkühler oder Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre erhält man hauptsächlich Estersäure neben wenig Neutralester. — Das Ag-Salz der Phtalonsäure gab nach Zusatz von Methylalkohol u. Jodmethyl beim Erwärmen neben wenig Neutralester die Estersäure, deren B. vermutlich auf die Entstehung von Jodwasserstoff aus Methylalkohol u. Jodmethyl zurückzuführen ist. Vermeidet man den Zusatz von Methylalkohol u. kühlt die Reaktionsm., so bildet sich nur der Neutralester in guter Ausbeute.

Da ein Vers., das saure K-Salz der Phtalonsäure (kleine, weiße Kristalle ohne Kristallw.) in methylalkoh. Suspension mit überschüssigem Methyljodid längere Zeit zu kochen, nur minimale Mengen Estersäure lieferte, wurde das K-Salz mit Jodmethyl allein im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach üblicher Trennung mit NH_3 konnten Vff. Neutralester u. Estersäure isolieren. — Auch Diazomethan, einer äth. Lsg. der S. allmählich zugefügt, ergab — wenn auch in geringer Ausbeute — neben Neutralester die Estersäure. — Bei einer Halbverseifung des Neutralesters der Phtalonsäure mittels alkoh. KOH entstand hauptsächlich die Estersäure, während die Verseifung mit Salzsäuregas weniger glatt verläuft.

II. Veresterung der Homophtalsäure. Vff. haben ohne Erfolg versucht, Homophtalsäure nach Angaben Heuslers und Schieffers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 29; C. **99**. I. 478) aus indenhaltigen Steinkohlenteerfraktionen zu gewinnen und dieses negative Resultat durch eine Mitteilung von G. Krämer bestätigt erhalten. Es konnte außer Nebenprodukten nur Phtalsäure isoliert werden. Infolgedessen wurde Homophtalsäure nach dem Verf. von C. Graebe u. F. Trümpy (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 375; C. **98**. I. 842) dargestellt. — Leitet man in eine methylalkoh. Lsg. der Homophtalsäure Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, so erhält man neben wenig unveränderter S. u. Estersäure den neutralen Methylester (vergl. Gabriel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2499; C. **87**. 1314) als ölig-kristallinisches, angenehm aromatisch riechendes Prod.; F. 39—42°, Kp. 169—174° (bei 15 mm), ll. in Ä., Methylalkohol und Bzl. — Nach Zusatz von mit HCl gesättigtem Methylalkohol zu einer methylalkoh. Lsg. der Homophtalsäure bildet sich die Homophtal-b-methylestersäure; feine durchsichtige Tafeln oder weiße, kompakte Aggregate, F. 96—98°, ll. in Ä., Methylalkohol u. Bzl., wl. in warmem PAe. und sd. W., durch welches teilweise Verseifung erfolgt. — Sowohl beim Kochen von Homophtalsäure, als auch ihres Anhydrids mit Methylalkohol am Rückflußkühler entsteht b-Estersäure. — Beim Erhitzen von Na-Methylat u. Homophtalsäureanhydrid in Benzollsg. wurde außer Homophtalsäure eine geringe Menge eines Kondensationsprod. erhalten. — Arbeitet man in methylalkoh. Lsg. mit einer für das Anhydrid berechneten Menge Na, so resultiert ein sirupöser, größtenteils in Bzl. ll. Rückstand, der durch fraktionierte Fällung mit PAe. eine bei 87—92° schm. Fraktion lieferte. Das in PAe. unl., allmählich erstarrende Öl gab an sd. W. einen bei 95—143° schm. Körper ab, der beim Verseifen mit KOH Homophtalsäure liefert. Das beim Kochen mit W. ungel. gebliebene Öl gab nach Fällung mit HCl vermutlich ein Kondensationsprod. der Homophtalsäure, das in dem ursprünglichen Reaktionsprod. überwiegend in Form von Estern, zum Teil auch frei enthalten war.

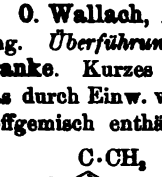
Bei Einw. von Methyljodid auf das neutrale Ag-Salz der Homophtalsäure in der Wärme bildet sich der Neutralester, dessen B. und Ausbeute auch ein Zusatz von Methylalkohol nicht wesentlich beeinflußt. In letzterem Falle hatte sich etwas Estersäure nebenbei gebildet. — Erhitzt man das saure K-Salz der Homophtalsäure (kleine, körnige Aggregate ohne Kristallw.) mit Methylalkohol u. Methyljodid im Einschmelzrohre längere Zeit auf 100°, macht mit NH_3 alkal. u. schüttelt mit Ä. aus, so enthält der Ä. Neutralester. Aus der angesäuerten u. ausgeätherten

ammoniakalischen Lauge konnten noch zwei unscharf schm. Fraktionen isoliert werden, die wahrscheinlich aus a- und b-Estersäuren bestanden. Da die Ggw. von Methylalkohol somit zu Nebenrkk. führte, wurde die Rk. in analoger Weise wie oben ohne Methylalkohol ausgeführt und hierbei als Hauptprod. die a-Estersäure erhalten. — Diazomethan bewirkte die B. von Neutralester neben a-Estersäure. — Die Halbverseifung des Neutralesters der Homophtalsäure durch längeres Kochen mittels methylalkoh. KOH führte zur Homophtalsäure-a-methylestersäure; feine, durchsichtige Tafeln, F. 143—145° (aus Bzl.), ll. in Ä., A. u. Bzl., wl. in PAe. u. h. W., beim längeren Erhitzen auf 100° Zers. Ein kleiner Teil des Neutralesters war bis zur S. verseift worden.

Fügt man zu einer absolut äthylalkohol. Lsg. der Homophtalsäure mit HCl gesättigten A., so bildet sich aufser Neutralester die Homophtal-b-äthylestersäure (F. 107—108°), wahrscheinlich identisch mit der von WISLICENUS (vergl. LIEBIGs Ann. **233**. 105; C. **86**. 573) dargestellten Estersäure. — Homophtalsäurediäthylester gab beim Kochen mit alkoh. KOH am Rückflufskühler die a-Äthylestersäure; feine Nadeln, F. 111—113°, ll. in Ä., A. u. Bzl. — Um die Konstitution der sauren Homophtalsäuremethylester zu beweisen, wurde die b-Methylestersäure durch Behandlung mit konz. wss. NH_3 in die entsprechende Amidsäure — Phenylacetamid-o-carbonsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CONH_2$ (F. 184°) — umgewandelt. Sie ist identisch mit der von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem Ges. **20**. 1203; C. **87**. 756) aus o-Benzylcyanidcarbonsäure erhaltenen Homophtalamidsäure und wird auch aus dem Homophtalsäureanhydrid durch gelindes Erwärmen mit 6%ig. wss. NH_3 und nachheriges Ansäuern erhalten. — Unterwirft man die Amidsäure dem HOFMANNschen Abbau mit Br und KOH, so resultiert die bisher unbekannte Benzylamin-o-carbonsäure, F. 217—220°. Beim längeren Erhitzen derselben über den F. bildet sich unter H_2O-Abspaltung das von GRAEBE (LIEBIGs Ann. **247**. 291; C. **88**. 1389) dargestellte Phtalimidin (F. 150°) nach folgender Gleichung: $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NH_2 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}NH + H_2O$. Somit war die Konstitution der b-Estersäure bewiesen u. für die a-Estersäure die Formel $COOCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2COOH$ anzunehmen. Daraus folgt wegen der gleichartigen B. auch die Konstitution der Äthylestersäuren: Die bei 107—108° schm. Estersäure entspricht der b-Methylestersäure, die Formel der bei 111—113° schm. Estersäure der a-Methylestersäure.

Eine Überführung der Benzylamin-o-carbonsäure in Benzylalkohol-o-carbonsäure durch Diazotieren gelang nicht, was in der Widerstandsfähigkeit der an einen aliphatischen Rest gebundenen Amingruppe zu suchen ist. — Bei Einw. von NH_3 auf die a-Methylestersäure entsteht Benzol-1-carbonsäureamid-2-methylcarbonsäure (F. ca. 230°), die mit der aus b-Estersäure erhaltenen Aminsäure nicht identisch ist. (Monatshefte f. Chemie **24**. 915—58. 17/12. [7/9.*] 1903. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 64. Abhandlung. *Überführung von 1,3- in 1,2-Methylcyklohexanon.* Mitbearbeitet von **Ulrich Franke**. Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2822 siehe C. **1902**. II. 990. Das durch Einw. von $ZnCl_2$ oder P_2O_5 auf 1,3-Methylcyklohexanol entstehende KW-stoffgemisch enthält in seiner bei etwa 106—107° sd. Fraktion (D^{20}. 0,799; n_D^{20} = 1,44234; $[\alpha]_D$ = +17° 45′) hauptsächlich ein *Tetrahydrotoluol* nebenstehender Formel, das dadurch leicht zu charakterisieren ist, dafs es in Eisessiglsg. mit Amylnitrit und konz. HNO_3 ein wl. *Nitrosat*, $C_7H_{12}N_2O_4$, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 107—108°, liefert. Dafs diesem KW-stoff die angegebene Konstitutionsformel zukommt, ergibt sich daraus, dafs beim

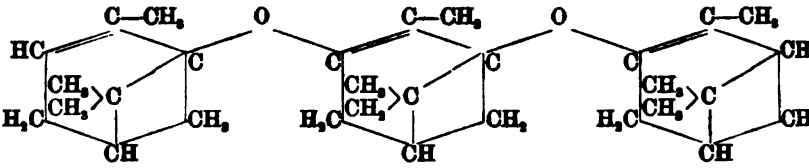


Oxydieren mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung in der Kälte aus ihm *δ-Acetylvaleriansäure* entsteht.

Erwärmt man das erwähnte Nitrosat mit Na-Methylat, so geht es in ein *Oxim*, $C_7H_{10}NOH$, über, F. 40—42°, Kp_{11}. 115—117°, das beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Alkali zwei durch Löslichkeit und F. verschiedene Benzoylverbb., *α*-Verb., Nadeln, F. 142—143°, wl. in Ä.; *β*-Verb., F. 90—91°, ll. in Ä., gibt. Kocht man dies Oxim in methylalkoh. Lsg. mit salzsaurem Hydroxylamin, so wird es zu einem bei 62—63° schmelzenden Oxim isomerisiert, das nun beim Benzoylieren in die bei 142—143° schm. Benzoylverb. übergeführt wird. Beide Oxime vom F. 40—42° und 62—63° liefern beim Erwärmen mit H_2SO_4 das zugehörige ungesättigte, in W. zl. *Methylhexenon*, $C_7H_{12}O$, Kp. 178—181°, D^{20}. 0,9680, n_D^{20} = 1,4831; Semicarbazon F. 211—212°. Dieses ist nicht identisch mit dem von HAGEMANN u. KNOEVENAGEL synthetisch dargestellten Keton gleicher Zus. (LIEBIGs Ann. **297**. 138; C. **97**. II. 696). Das neue Methylhexenon läfst sich in alkoh. Lsg. durch Na zum *1,2-Methylhexanol*, $C_7H_{13}OH$, Kp. 168—170°, D. 0,921, n_D = 1,4696; Phenylurethan, F. 103 bis 104°, reduzieren. Durch Oxydation dieses A. gelangt man leicht zum zugehörigen, bereits bekannten (ZELINSKY u. GENEROSOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 731; C. **96**. I. 900) *1,2-Methylhexanon*, $C_7H_{12}O$, Kp. 165°, $D^{21.5}$. 0,923; $n_D^{21.5}$ = 1,4461; Semicarbazon, F. 191—192°; Oxim, F. 43—44°; Benzoylverb. des letzteren F. (vorbehaltlich) 70—72°. Dafs dieses Keton mit dem 1,3-Methylhexanon isomer, und zwar 1,2-Methylhexanon ist, geht daraus hervor, dafs es bei der Kondensation mit Benzaldehyd keine wl. Dibenzylidenverb. liefert, und dafs bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. aus ihm *δ-Acetylvaleriansäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. etwa 50°; Semicarbazon, F. 144—146°, entsteht. Die aus dem Semicarbazon regenerierte Ketonsäure läfst sich weiterhin durch Hypobromit bei 0° zu normaler *Adipinsäure* abbauen. (LIEBIGs Ann. **329**. 368—90. 21/12. [8/8.] 1903. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

P. Jeancard u. **C. Satie**, *Vergleichende Untersuchungen über das Geraniumöl von Cannes.* Das Studium des Einflusses der atmosphärischen Verhältnisse der drei letzten Jahre auf die Zus. des Geraniumöles, das in der gleichen Weise wie beim Neroli- u. Petitgrainöl (S. 32) ausgeführt wurde, ergab folgendes. Die kalten Nächte verringern den Gehalt an freien AA., jedoch wird diese Abnahme hier nicht wie beim Neroli- u. Petitgrainöl durch eine verstärkte Esterifizierung ausgeglichen. Es tritt also eine direkte Abnahme des Ölgehaltes der Blätter ein. Während der Gesamtalkoholgehalt abnimmt und der Estergehalt konstant bleibt, ändert sich das Verhältnis zwischen den beiden Terpenalkoholen, dem Geraniol und Citronellol, in der Weise, dafs nur die Geraniolmenge abnimmt, die Citronellolmenge dagegen im Verhältnis zur Ölmenge steigt. — Die verschiedenen physikalischen Konstanten schwankten nur innerhalb sehr enger Grenzen. Der Estergehalt blieb ziemlich konstant und der Gesamtalkoholgehalt zeigte von einer Ernte zur anderen nur geringe Schwankungen; ein Unterschied im Gesamtalkoholgehalt war nur bei einzelnen Ölproben zu bemerken, die aus solchen Pflanzen destilliert worden waren, welche nach einer Reihe kalter Nächte geschnitten wurden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 43—49. 5/1. Cannes. Unters.-Lab. v. JEANCARD fils.) DÜSTERBEHN.

Carl Otto Weber, *Die Konstitution der Guttaperchaharze.* Nach TSCHIRCH (Arch. der Pharm. **241**. 481; C. **1903**. II. 1177) sind die Guttaperchaharze (Albanan, $C_{30}H_{44}O$, Sphäritalban und Isosphäritalban, $C_{30}H_{44}O_2$, Kristallalban, $C_{60}H_{60}O_3$) als graduelle Oxydationsprodd. der Gutta, $C_{30}H_{48}$, und zwar sehr wahrscheinlich als Oxypolyterpene aufzufassen. Dem Sphäritalban z. B. erteilt TSCHIRCH die nachstehende Konstitutionsformel. Gegen eine solche Formulierung wendet Vf.



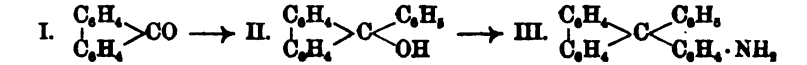
ein, daſs es sehr zweifelhaft sei, daſs die Guttaharze Hexanringe enthalten, da die Gutta ebenso, wie der Kautschuk keine Ringgebilde, sondern Polyterpene mit offener Kohlenstoffkette seien. Aufserdem weist Vf. darauf hin, daſs Körper der formulierten Art nicht als Oxypolyterpene bezeichnet werden könnten, da sie ätherartige Kondensationsprodd. von Terpenalkoholen darstellten und ihnen die Konfiguration eines Polyterpens durchaus abgehe. Bei der Oxydation sowohl der Gutta, wie des Kautschuks findet zweifellos eine Aufspaltung des komplexen Guttapercha- oder Kautschukmoleküls statt, es fehlt aber noch jeder Nachweis dafür, daſs die Aufspaltung eine so weitgehende ist, wie sie die TSCHIRCHschen Konstitutionsformeln voraussetzen.

Zur Lösung der Frage nach der Natur der Prodd. der Luftoxydation des Kautschuks und der Guttapercha empfiehlt Vf. die leicht und billig zugänglichen Harze des Pontianak (= Dead Borneo, Besk) in den Kreis der Unterss. zu ziehen. Pontianak besteht aus ca. 70% Harz und 30% Kautschuk, und es ist festgestellt, daſs Harzkörper und Kautschuksubstanz in genau ähnlicher Beziehung zueinander stehen, wie die Harze der Guttapercha zur Gutta. Eine aus dem Gemisch der Pontianakharze isolierte Verb. $C_{30}H_{50}O_2$, F. 161°, gibt in Chloroformlsg. dieselbe Schwefelsäurerk. wie Sphäritalban. (Gummi-Zeitung. Dresden **18**. 342—43. 22/1.) ALEXANDER.

M. Gomberg und **G. T. Davis**, *Über Triphenylmethylacetat.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1269—74. — C. **1904**. I. 95.) ALEXANDER.

M. Gomberg, *Über die Existensfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1274—77. — C. **1904**. I. 96.) ALEXANDER.

F. Ullmann und **R. von Wurstemberger**, *Über Derivate des Biphenylendiphenylmethans.* ULLMANN u. MÜNZHABER haben angegeben, daſs sich Triphenylcarbinol durch Kondensation mit salzsaurem Anilin leicht in Aminotetraphenylmethan verwandeln läſst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 404; C. **1903**. I. 585). Wie die Vff. gefunden haben, läſst sich die analoge Rk. beim *Biphenylenphenylcarbinol* (II.) erzielen, indem es durch Einw. von Anilin mit groſser Leichtigkeit in Biphenylenaminodiphenylmethan (III.) übergeht. Das fragliche Biphenylenphenylcarbinol wurde aus Fluorenon und Bromphenylmagnesium gewonnen.



Experimenteller Teil. Zur Darst. von Biphenylenphenylcarbinol, $C_{19}H_{14}O$ (II.), verfährt man, indem man eine in bekannter Weise bereitete Lsg. von Bromphenylmagnesium in wasserfreiem Ä. mit Fluorenon portionenweise versetzt u. die alsbald ausfallende Mg-Verb. nach dem Absaugen mit HCl zerlegt; Prismen aus Ä. und Lg. vom F. 107°; unl. in W., swl. in Lg., l. in Bzl. und Ä., sowie in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. Durch Reduktion mit Zn und Eg. in Ggw. von 25%iger HCl liefert es *Biphenylenphenylmethan*, $C_{19}H_{14}$; farblose Blättchen aus Ä. vom F. 145°; ll. in sd. A. und Bzl. mit blauer Fluoreszenz; während die erste Lsg. beim Schütteln mit konz. H_2SO_4 intakt bleibt, wird der zweiten bei dieser

Operation die gesamte KW-stoffmenge entzogen. — Durch Erhitzen des Biphenylenphenylcarbinols mit salzsaurem Anilin u. Eg. zum Sieden entsteht glatt *Biphenylen-4'-aminodiphenylmethan*, $C_{25}H_{19}N$ (III.); farblose Kristalle aus verd. A., F. 179°; unl. in W., swl. in Lg. und k. Bzl., ll. in sd. Bzl. Acetylverb., $C_{27}H_{21}ON$, farblose Kristalle vom F. 213,5°. — *Biphenylendiphenylmethan-4'-azodimethylanilin*, $C_{39}H_{37}N_3$, wurde erhalten durch Einw. von Dimethylanilin auf die Diazoniumverb. — dargestellt durch Diazotieren von Biphenylenaminodiphenylmethan mit Amylnitrit in essigs.-schwefels. Lsg. und Ausfällen mit Ä. — in Eg.-Lsg.; rote Blättchen vom F. 192°; ll. in Bzl. mit gelber, in Eg. mit orangeroter Farbe; bildet ein violettes Chlorhydrat. — *Biphenylen-4'-dimethylaminodiphenylmethan*, $C_{27}H_{23}N$, entsteht durch Erhitzen von Biphenylenphenylcarbinol mit Dimethylanilin, Eg. und HCl; Prismen aus Bzl.-Lg., F. 141,5°; l. in h. Eg., wl. in sd. A. — Analog entsteht bei Anwendung von Monomethyl-o-toluidin *Biphenylen-4'-methylamino-3'-tolylphenylmethan*, $C_{27}H_{23}N$; farblose Prismen aus Bzl.-Lg., F. 190,5°; ll. in Bzl. u. Eg. Chlorhydrat, $C_{27}H_{23}N \cdot HCl$; F. 140—146°, zers. sich bei 160°; unl. in W. — *Biphenylen-4'-oxydiphenylmethan*, $C_{25}H_{18}O$, entstand bei Zusatz von konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. von Biphenylenphenylcarbinol und Phenol in Eg. unter Kühlung; asbestartige Kristalle aus Bzl.-Lg., F. 191°; unl. in W. und verd. NaOH; swl. in Lg., ll. in Bzl. und Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 73—78. 23/1. 1904. [18/12. 1903.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSB.

Bertram D. Steele, *Ein dynamisches Studium der Friedel-Craftsschen Reaktion.* (J. Chem. Soc. London **83**. 1470—90. 31/12. 1903. Montreal. Mc GILL University. MAC DONALD Chemistry Building. — C. **1904**. I. 98.) HENLE.

F. Bodroux, *Organomagnesiumderivate der im Kern dihalogensubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 24—30. 5/1. — C. **1903**. II. 1441.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Oxydation der gemischten Organomagnesiumverbindungen. Synthese von Phenolen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. I. 508.) Nachzutragen ist folgendes. Ausgeführt wurde die Rk. ferner mit α-Brom-, 1,4-Dibrom- und 1,4-Chlorbromnaphtalin, wobei *α-Naphtol*, Brom-4-naphtol-1 und Chlor-4-naphtol-1 entstanden. — *Brom-4-naphtol-1*, $C_{10}H_6BrOH$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 121°; Pikrat, orangegelbe Nadeln aus Chlf., F. 169°. — *Chlor-4-naphtol-1*, $C_{10}H_6ClOH$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 116—117°. Pikrat, orangegelbe Nadeln, F. 171°. Beide Naphtole färben sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ violettrot, mit Natriumhypochlorit violettrosa, in Chlf.-Lsg. mit KOH in der Hitze blau. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 33—36. 5/1. Poitiers. Fakultät d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Organomagnesiumderivate der monobromsubstituierten Phenoläther. Einwirkung von Kohlensäureanhydrid.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. I. 636.) Nachzutragen ist folgendes. Durch Einw. von CO_2 auf die äth. Suspension der Mg-Verb. des 1-Brom-2-naphtolmethyl-, -äthyl- u. -propyläthers entstehen in analoger Weise *Methoxy-2-naphtoesäure-1*, Prismen, F. 176° unter Zers., *Äthoxy-2-naphtoesäure-1*, Blättchen, F. 142°, beginnt sich bei 160° zu zers., und *Propoxy-2-naphtoesäure-1*, Nadeln aus Holzgeist, F. 79°, beginnt sich gegen 145° zu zers. Diese drei SS. sind l. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf., CS_2, unl. in Lg.; sie werden durch HBr bei 100° rasch zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 30—33. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Felix Kaufler, *Über einige β-Substitutionsprodukte des Anthrachinons.* Das *Anthrachinon-β-diazoniumchlorid*, $C_{14}H_7O_2 \cdot N_2Cl$, wird als hellgelber, sich beim Stehen zers., in W. wl. Nd. erhalten, wenn man 20 g β-Aminoanthrachinon in

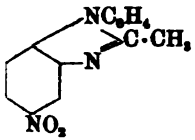
150 ccm Eg. suspendiert, 15 ccm konz. HCl hinzufügt, nach kurzem Kochen schnell abkühlt, mit 20 g Amylnitrit diazotiert und die Eg.-Lsg. mit Ä. fällt. — Mit KJ setzt es sich recht glatt unter B. von *β-Jodanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2J$, um, das man am besten durch Fraktionieren im Vakuum (Kp_{15}. 290—300°) reinigt. Lichtgelbe Nädelchen aus A.; F. 175—176°; sll. in Bzl., Toluol, Chlf., h. Eg., Amylalkohol; wl. in Ä., Methylalkohol; das Jod ist so fest gebunden, daſs die Verb. über Kalk teilweise unzers. destilliert und von HNO_3 erst bei 400° zerstört wird; auch methylalkoh. Kali spaltet kein Jod ab; mit Chlor läſst sich — wohl infolge des stark negativen Charakters der CO-Gruppen — kein Jodidchlorid darstellen. — Zur Gewinnung des *β-Bromanthrachinons*, $C_{14}H_7O_2Br$, bereitet man sich zunächst das *Anthrachinon-β-diazoniumperbromid*, $C_{14}H_7O_2N_2Br_3$ (gelbe Flocken), das bei raschem Erhitzen auf 200° in Br_2, N_2 und β-Bromanthrachinon (F. 204—205°) zerfällt. — Analog bildet sich beim Erhitzen des oben erwähnten Diazoniumchlorids auf 150° und Destillieren des Prod. das von RÉE (LIEBIGs Ann. **233**. 240) aus Chlorbenzoylbenzoesäure synthetisierte *β-Chloranthrachinon*, $C_{14}H_7O_2Cl$. Gelbe Nadeln aus Eg. oder A.; F. 208—209°. — Bei der direkten Nitrierung des Anthrachinons entstehen bekanntlich nur α-Nitroderivate; auch das von CLAUS und HERTEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 976) aus Dibromanthracen erhaltene Nitroderivat dürfte nichts anderes als *1-Nitroanthrachinon* gewesen sein. — Das Anthrachinon-β-diazoniumnitrat, $C_{14}H_7O_2N_2 \cdot NO_3$, wird von Ä. aus Eg. als hellgelbes, etwas graustichiges Pulver gefällt, das sich bei 105° schwärzt und, sehr rasch erhitzt, bei 120° verpufft; gegen Stoſs und Schlag ist es unempfindlich; die Lsg. in viel W. kann ohne Zers. auf 35° erwärmt werden. Mit Kupfernatriumnitritbrei liefert es 27% der Theorie an *β-Nitroanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2 \cdot NO_2$, das am zweckmäſsigsten durch 15 Min. langes Erhitzen auf 220° und darauf folgendes Destillieren gereinigt wird. Hierbei zers. sich die durch Umkristallisieren nicht zu entfernenden Nebenprodd. Hellgelbe, stark glänzende Nadeln aus Eg.; Kristallflitter aus A.; F. 184—185°; mäſsig l. in Ä., A.; ll. in h. Eg., Amylalkohol; wird von $SnCl_2$ zu *β-Aminoanthrachinon* reduziert. — Die Nitrogruppe in der β-Stellung des Anthrachinons ist weit schwerer austauschbar als die in dem isomeren α-Derivat; so läſst sie sich z. B. durch Arylamine nicht entfernen. — Im Gegensatz zum β-Jodanthrachinon setzt sich die β-Nitroverb. mit K-Methylat glatt um; es entsteht zunächst ein rotes Additionsprod., das aber bei 2-stünd. Kochen der Mischung in *β-Methoxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2 \cdot OCH_3$ (u. etwas β-Oxyanthrachinon), übergeht. Hellgelbe Nadeln aus A.; sublimiert bereits gegen 100° in nahezu weiſsen Nadeln; unl. in W.; zwl. in k. AA.; ll. in Eg., Bzl.; schwer verseifbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 59—66. 23/1. 1904. [17/12. 1903.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) STELZNER.

St. v. Kostanecki, *Über die Konstitution des Brasilins und des Hämatoxylins.* (Vortrag, gehalten in der chem. Gesellschaft Basel-Freiburg-Mülhausen-Straſsburg am 7. Nov. 1903 in Mülhausen i. E.) Der Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. des Ergebnisses der zahlreichen früher erschienenen Unterss. über die Konstitution des Brasilins und des Hämatoxylins. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 4—14. 1/1.) PRAGER.

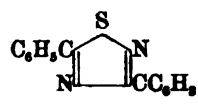
R. von Walther und **A. Kessler**, *Zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen.* NIETZKI u. ALMENRÄDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2969; C. **96**. I. 159) haben aus unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin durch Reduktion der o-ständigen Nitrogruppe das 4-Nitro-1-aminodiphenylamin dargestellt, welche Base mit Acetanhydrid ein Acetylderivat bildet. Vff. ist es nun gelungen, auch die Anhydroverb. des Acetylkörpers, die Benzimidazolbase, zu gewinnen.

2-Amino-4-nitrodiphenylamin wurde nach dem Verf. von NIETZKI u. ALMENRÄDER bereitet; gelbe Nadeln, F. 131°. Die soeben erwähnten Vff. beschrieben

diesen Körper als rote Nadeln (F. 124°), und ist es anzunehmen, daſs ihnen ein Gemisch von wasserfreiem und wasserhaltigem Prod. vorgelegen hat. Sowohl aus gelbem wie aus rotem (F. des reinen roten Prod. 119°) Nitroamidodiphenylamin erhält man mit Essigsäureanhydrid *4-Nitro-2-acetamidodiphenylamin* (F. 164°), welches keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Beim Kochen mit verd. HCl findet unter allmählicher Lsg. B. der basischen Anhydroverb. statt. Dieses *N-Phenyl-C-methylnitrobenzimidazol* (s. nebenstehende Formel) kann auch direkt aus dem Nitroamidodiphenylamin durch Kochen mit einem Überschuſs von Acetanhydrid erhalten werden; weiſse Nadeln, F. 170°; in salzsaurer Lsg. mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid charakteristische Doppelsalze. — Die Reduktion der Nitrogruppe läſst sich am besten mit alkoh. Schwefelammon erreichen. Die so erhaltene Base (braunes Pulver, F. 145—146°), die sich wie eine wahre Aminverb. verhält, soll näher untersucht werden. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 40—42. 7/1. 1904. [Dez. 1903.] Dresden. Techn. Hochschule.) VOLLAND.



R. von Walther, *Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Thiobenzamid.* Es wurde gefunden, daſs in demselben Sinne ein Jod (vgl. A. W. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**. 452; **25**. 1578; C. **69**. 965; **92**. I. 986; WANSTRAT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 332; C. **73**. 481 u. BERNTHSEN, LIEBIGs Ann. **184**. 310; C. **77**. 213) auch die Persulfate, besonders Ammoniumpersulfat oxydierend auf Thiosäureamide einwirken. — Versetzt man pulverisiertes Thiobenzamid mit gesättigter Ammoniumpersulfatlsg., so resultiert *3,5-Diphenyl-1,2,4-thiodiazol* (s. nebenstehende Formel); weiſse Nadeln (mit wenig Zn-Staub und HCl gereinigt), F. 91°. Dieser Körper ist mit dem „Dibenzenylazosulfim“ von A. W. HOFMANN und GABRIEL, die irrtümlicherweise die Substanz als nicht basisch ansahen, identisch. Der basische Charakter dieses Thiazols zeigt sich durch dessen Löslichkeit in konz. SS. und in der Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden. — Hydrochlorat, feine, weiſse Nädelchen; Chromat, braunroter, kristallinischer Nd.; Hg-Doppelsalz, weiſse Nadeln; Pt-Doppelsalz, orangegefärbte, mkr. Nädelchen. Analoge Verss. werden fortgesetzt. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 44—48. 7/1. 1904. [Dezbr. 1903.] Dresden. Techn. Hochschule.) VOLLAND.



Bouchetal de la Roche, *Über die Piperidinharnstoffe.* (Vgl. C. **1903**. I. 1362.) Durch Einw. von Piperidin auf die s. Urethane im Rohr bei 170° stellte Vf. folgende gemischte Urethane dar. *Piperylharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 93° (CAHOURS: F. 105—106°). — *Piperyl-m-chlorphenylharnstoff*, $ClC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, farblose Blättchen aus verd. A., F. 149,5°, wl. in Bzl., unl. in Lg., l. in A., Ä., Chlf. — *Piperyl-p-chlorphenylharnstoff*, farblose Nadeln, F. 173—174°, sublimieren bei dieser Temperatur unzers., l. in h., weniger in k. A., l. in Eg., Chlf., wl. in Bzl. und Lg. — *Piperyl-m-bromphenylharnstoff*, farblose Blättchen, F. 157°, l. in A., Eg., Chlf., weniger in Bzl., wl. in Lg. — *Piperyl-p-bromphenylharnstoff*, farblose Blättchen, F. 188°, l. in A., Eg., Chlf. — *Piperylnitrotoluylharnstoff*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$, aus dem 1,2,5-Nitrotoluylharnstoff, schwach gelb gefärbte Nadeln aus verd. A., F. 152°, ll. in sd. A., wl. in k. A.

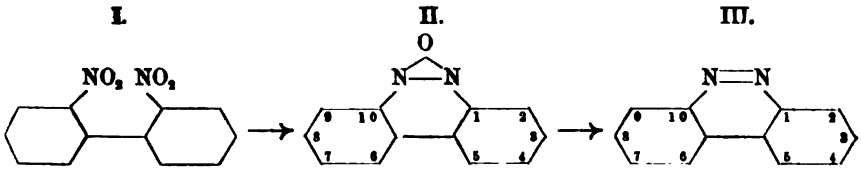
Durch Einw. von Chlor auf eine alkoh. Lsg. von Piperylphenylharnstoff entstand *Piperyltrichlorphenylharnstoff*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$, Nadeln, sublimieren bei 275—280°, ohne zu schm., wl. in A., etwas l. in sd. Eg., Piperidinchlorhydrat u. Tetrachloranilin. Brom reagiert auf die sd. Eg.-Lsg. des Piperylphenylharnstoffs in analoger Weise unter B. von *Piperyltribromphenylharnstoff*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot$

$C_6H_2Br_3$, Nadeln, sublimieren bei 260°, ohne zu schm., unl. in A. u. k. Eg., wl. in sd. Eg., Piperidinbromhydrat u. Tribromanilin. Beim Erhitzen eines gemischten Harnstoffs mit 3 Tln. konz. H_2SO_4 entsteht oberhalb 110° unter CO_2-Entw. Piperidinsulfat und die entsprechende Aminosulfosäure. HNO_2 oxydiert das Piperidin unter CO_2-Entw. und nitriert das Amin unter B. des p-Nitroderivats. Reduktionsmittel greifen den gemischten Piperylharnstoff nur dann an, wenn das Mol. eine Nitrogruppe enthält; in diesem Falle tritt Spaltung in Piperidin, CO_2 und Diamin ein. Durch alkoh. Kalilauge werden diese Harnstoffe erst bei 180° verseift. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 21—24. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Martin Freund, *Zur Kenntnis des Cytisins*. Durch Erhitzen des Alkaloids, $C_{11}H_{14}ON_2$, mit HJ + P haben FREUND und FRIEDMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 617; C. **1901**. I. 837) neben NH_3 eine schwach basische *Verbindung* $C_{11}H_{11}ON$ erhalten, der jetzt der Name *Cytisolin* gegeben wird. Die Substanz ist nitrierbar und dürfte eine Methylgruppe enthalten, da sie von CrO_3 zur *Cytisolinsäure*, $C_{10}H_8ON(COOH)$, oxydiert wird. — Wird das Cytisolin mit Na + A. reduziert, so bildet sich das koniinartig riechende *α-Cytisolidin*, $C_{11}H_{15}N$. Da die Vermutung entstand, daſs in letzterer Base N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin vorlag, wurde dieses (vgl. das nachstehende Ref.) zum Vergleich synthetisiert; die Prodd. erwiesen sich jedoch als verschieden. — Neben Cytisolin ergibt die Reduktion noch kleine Mengen des stark basischen *β-Cytisolidins* und ein Gemisch fl., petroleumartig riechender KW-stoffe, die bei 185—232° sd., und deren Konstitution noch unaufgeklärt ist. — Weit besser als mit HJ + P läſst sich das Cytisin elektrolytisch nach dem Verf. von TAFEL reduzieren; hierbei erhält man quantitativ eine *Base* $C_{11}H_{22}N_2$, deren Unters. begonnen ist. — Behufs Reduktion wurden je 2 g Cytisin mit 1 g rotem P und 10 ccm HJ der D. 1,7 4 Stdn. auf 225—230° erhitzt: der vereinigte Inhalt von je 10 Röhren wurde mit W. und Ä. durchgeschüttelt; hierbei bleibt das *β*-Cytisolidin gel., während die Hauptmenge des Cytisolins in den Ä. geht. Wird der Rückstand der mit Thiosulfat entfärbten Ä.-Lsg. mit Dampf abgeblasen, so gehen die oben erwähnten KW-stoffe über, während *Cytisolin*, $C_{11}H_{11}ON$, zurückbleibt. Letzteres (5 g aus 40 g Cytisin) kristallisiert aus A. in Nadeln, die bei 192° sintern und bei 199° schm. — *Cytisolinsäure*, $C_{11}H_9O_3N$. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eg.; schm. oberhalb 350°; wird von konz. HNO_3 oder KOH nicht verändert. — Durch Lösen von $^1/_2$ g der Base $C_{11}H_{11}ON$ in 3 ccm konz. HNO_3 und Zufügen von 3 ccm konz. H_2SO_4 entsteht *Nitrocytisolin*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$; gelbe Kristalle aus A.; sintert bei 240°, schm. bei 275°. — *α-Cytisolidin*, $C_{11}H_{15}N$, durch Reduktion von Cytisolin mit Na + A. gewonnen, ist ein stark riechendes Öl. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Kristalle; F. 216°. — Das Pikrat ist ölig. — Das isomere *β-Cytisolidin*, $C_{11}H_{15}N$, ist ebenfalls eine intensiv (koniinartig) riechende Fl. — Chlorhydrat, Nädelchen; F. 250—260°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen aus A. + HCl; F. 235° unter Zers. — Pikrat. Goldgelbe, mkr. Nadeln aus A.; F. 228—229°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 16—22. 23/1. 1904. [9/12. 1903.] Frankfurt a. M. Lab. des physikal. Vereins.) STELZNER.

Martin Freund, *N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin*. Zur Gewinnung dieser Base wurde das Jodmethylat des nach SKRAUP aus o-Nitrotoluol, o-Toluidin, Glycerin und H_2SO_4 bereiteten o-Toluchinolins mit Zinnfolie + konz. HCl reduziert. Kp. 238—240°. — Pt-Salz. Gelbe, mkr. Nadeln aus konz. HCl; zers. sich bei 223°. — Pikrat, $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote, rhombische Tafeln aus 96%ig. A.; F. 160°. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 22—23. 23/1. 1904. [9/12. 1903.] Frankfurt a. M. Lab. d. physikal. Vereins.) STELZNER.

F. Ullmann und **P. Dieterle**, *Studien in der Diphenazonreihe.* Durch eine Reihe von Arbeiten ULLMANNs im Verein mit mehreren Mitarbeitern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2174. 3802; C. **1901**. II. 478) sind o-Dinitrobiphenylderivate leicht zugängliche Verbb. geworden. Die Vff. haben es nun unternommen, die daraus darstellbaren Diphenazone näher zu untersuchen, deren Muttersubstanz, das Diphenazon, durch TÄUBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3085) bekannt geworden ist. Es kann erhalten werden durch Reduktion von o-Dinitrodiphenyl mittels Na-Amalgam, sowie beim Erwärmen von Diphenyl-o-dihydrazin oder dessen Diacetylderivates mit verd. HCl auf 150, bezw. 260°. Nach WOHLFAHRT (J. f. pr. Chem. **65**. 295; C. **1902**. II. 1185) entsteht Diphenazon durch elektrolytische Reduktion von o-Dinitrobiphenyl. Nach den neueren Verss. der Vff. lassen sich Diphenazone (III.) allgemein durch successive Reduktion von o-Dinitrodiphenylen mit Schwefelnatrium u. Stannochlorid und HCl, bezw. auf elektrolytischem Wege unter intermediärer B. von Diphenazonoxyden (II.) gewinnen.



Experimenteller Teil. *Diphenazomonoxyd*, $C_{12}H_8ON_2$ (II.), wird erhalten durch Erwärmen von 2,2′-Dinitrodiphenyl (I.) in alkoh. Lsg. mit krist. Schwefelnatrium und W. auf dem Wasserbade; gelbbraune Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 139° (TÄUBER gibt einen F. von 152° an); l. in Bzl., sowie in konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe. Durch schwaches Erwärmen mit einer Lsg. von $SnCl_2$ in rauchender HCl geht es leicht in *Diphenazon*, $C_{12}H_8N_2$ (III.), über; citronengelbe Tafeln aus Bzl., F. 156°. — *Chlorzinkdoppelsalz des Diphenazonchlormethylates*, $(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$, erhält man aus der wss. Lsg. des Einwirkungsprod. von Dimethylsulfat auf Phenazon durch Zusatz einer salzsauren $ZnCl_2$-Lsg.; gelbe Nädelchen; F. 235°; ll. in W., weniger in A. — *3,8-Dimethyldiphenazonoxyd*, $C_{14}H_{12}ON_2$ (vgl. Formel II.) entsteht analog aus 2,2′-Dinitro-4,4′-ditolyl; hellbraune Blättchen aus sd. Bzl., F. 209°; ll. in A., Bzl. und Eg., wl. in Ä., unl. in Lg. und W.; wl. in verd., ll. in konz. SS. mit dunkelgelber Farbe. — Für die Darst. des *3,8-Dimethyldiphenazons*, $C_{14}H_{12}N_2$, diente in diesem Falle der elektrolytische Weg. Anode war ein Bleiblechcylinder in einer mit Sodalsg. getränkten Tonzelle, Kathode ein Nickeldrahtcylinder; die Kathodenfl. bestand aus einer Lsg. von 2,2′-Dinitro-4,4′-ditolyl und krist. Na-Acetat in A.; Stromdichte 3—6 Amp. auf 100 ccm Kathodenoberfläche, gelbe Kristalle aus Bzl., F. 188°; l. in konz. SS. mit orangegelber Farbe. — Nitrat, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$, gelbe Nadeln vom F. 166°; ll. in h. W., weniger in A. — *Chlorzinkdoppelsalz des 3,8-Dimethyldiphenazon-5-chlormethylats*, $(C_{14}H_{12}N_2 \cdot CH_2Cl)_2ZnCl_2$. B. durch Zusatz von salzs. $ZnCl_2$-Lsg. zur wss. Lsg. des Einwirkungsprod. von Dimethylsulfat auf Dimethyldiphenazon; gelbe Nadeln vom F. 231°; ll. in W., weniger in A. — *3,8-Diaminodiphenazon*, $C_{12}H_{10}N_4$, wurde erhalten durch elektrolytische Reduktion von Dinitrobenzidin unter analogen Verhältnissen wie beim vorigen Vers.; Stromdichte 1—1,5 Amp.; dunkelgelbe Kristalle aus Xylol; F. 265°; ll. in A., swl. in Bzl.; l. in konz. SS. mit gelbroter Farbe.

Für die Herst. von Tetramethyldiaminodiphenazon diente Tetramethylbenzidin als Ausgangsmaterial, welches nach der Methode von MICHLER und PATTINSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2162) gewonnen wurde. Durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 0° liefert es zunächst *2,2-Dinitro-4,4′-tetramethyldiaminodiphenyl*, $C_{16}H_{18}O_4N_4$, granatrote Nadeln aus Xylol oder Eg., F. 229,5°; wl. in A. und Bzl.,

unl. in W. und Ä., l. in Chlf. u. Pyridin. Durch Reduktion mit Schwefelnatrium in alkoh. Lsg. geht es sodann in *3,8-Tetramethyldiaminodiphenasonoxyd*, $C_{16}H_{18}ON_4$, über; karminrote Nadeln aus A., F. 242°; sll. in Chlf., l. in h. A. und Bzl., swl. in W., unl. in Ä. Diese Verb. endlich geht durch elektrolytische Reduktion (vgl. oben) sowohl, als auch durch Erhitzen mit salzs. $SnCl_2$-Lsg. in *3,8-Tetramethyldiaminodiphenason*, $C_{16}H_{18}N_4$, über, entsteht aber auch direkt aus Dinitrotetramethyldiaminodiphenyl durch elektrolytische Reduktion in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat; rote Nadeln aus Xylol; F. 270°; ll. in A. und Bzl., wl. in Ä., unl. in W.; l. in konz. SS. mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit W. dunkelblau wird; Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot HCl$, schwarzblaue Kristalle; F. 236°, wl. in W., ll. in verd. HCl mit dunkelblauer Farbe. — Nitrat, dunkles Kristallpulver vom F. 238°. — Das Dinitrotetramethylbenzidin (vgl. oben) liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ u. HCl ausschließlich *2,2'-Diamino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenyl*, $C_{16}H_{22}N_4$; farblose Blättchen aus Bzl.-Lg., F. 166°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Lg. und Ä. Die Vff. haben endlich in der Äthylreihe — an Stelle von Tetramethyl-Tetraäthylbenzidin — die analogen Rkk. durchgeführt. — *2,2'-Dinitro-4,4'-tetraäthyldiaminodiphenyl*, $C_{20}H_{26}O_4N_4$, durch Behandeln von Tetraäthylbenzidin mit Salpeterschwefelsäure; rote Nadeln aus A., F. 132°; unl. in W., swl. in Ä., ll. in h. A., Bzl. und Eg. — *3,8-Tetraäthyldiaminodiphenason*, $C_{20}H_{26}N_4$. B. durch elektrolytische Reduktion von Dinitrotetraäthyldiaminodiphenyl; Kristalle aus Bzl., F. 184°; ll. in sd. A. u. Bzl. mit gelbroter Farbe; wl. in Ä.

Durch Nitrieren von Dianisidin mit Salpeterschwefelsäure wurde schließlich noch *4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-6,6'-dinitrodiphenyl*, $C_{14}H_{14}O_6N_4$ (F. 222°) dargestellt u. durch elektrolyt. Reduktion in *3,8-Diamino-2,9-dimethoxydiphenason*, $C_{14}H_{14}O_2N_4$, verwandelt; dunkelgelbe Kristalle aus A., F. 244°; ll. in h. A., Bzl. und Chlf., wl. in Ä. Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}O_2N_4 \cdot 2HCl$, rote metallglänzende Kristalle, die schon bei 105° einen Teil ihres HCl-Gehaltes verlieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 23—36. 23/1. 1904. [4/12. 1903.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Oscar Nagel, *Über Pflanzeneiweiß*. Aus gewissen Ölkuchen läßt sich ein *Albumin* ausziehen, daß in allen seinen Eigenschaften dem Blutalbumin gleichkommt und für den Baumwolldruck gut brauchbar ist. Am geeignetsten sind ganz frische Sesam- oder Rapskuchen. Die gemahlene M. ist zunächst bei unter dem Gewinnungspunkte des Eiweißes liegender Temperatur vollständig zu trocknen, wird dann mit Bzl. extrahiert, von Bzl. befreit, mit W. mehrere Stunden digeriert, die Lsg. durch Filterpressen abgeschieden und im Vakuum eingedampft. Sesamkuchen liefern 30%, Rapskuchen 25% Albumin. Aus Sojabohnen läßt sich ein dem Milchkaseïn völlig gleiches *Kaseïn* herstellen. Die vom Fett befreite M. wird mehrere Stunden bei 30—35° mit einer 5%igen Sodalsg. digeriert, die durch Filterpressen abgetrennte Lsg. wird durch Zusatz 5%iger HCl oder durch Lab gefällt. Das gefällte Kaseïn wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1337—38. 31/12. [20/11.*] 1903. New-York.) WOY.

Disdier, *Über Abänderungen der Einwirkung von Pepsin auf Fibrin*. Das Pepsin erleidet bei 50° in Ggw. einer physiologischen HCl-Lsg. eine mit der Dauer der Zeit zunehmende Abschwächung. Am geeignetsten bei Verdauungsverss. erwies sich eine 1,5‰ig. Lsg. von HCl, welche man erst zusetzen soll, sobald die Temperatur von 50° oder überhaupt die gewünschte Temperatur erreicht ist. Dies gilt für Pepsine jeder Art. Reagieren die Pepsine alkal., so muß die Acidität der Verdauungsfl. auf obige HCl-Menge gebracht werden. Die Acidität der „sauren Pepsine" spielt nur eine sekundäre Rolle; letztere sind für Verdauungsverss. vorzuziehen. Will man eine andere Mineralsäure verwenden, so muß ihre Menge derjenigen von

1,5‰ HCl äquivalent sein; organ. SS., wie Milchsäure, Oxalsäure, Ameisensäure lieferten andere Ergebnisse, wie die Mineralsäuren. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 594 bis 605. 15/12. [10/11.] 1903.) PROSKAUER.

Arthur Müller, *Über Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung.* Aus den neueren Arbeiten von LOBRY DE BRUYN, PAAL, KÜSPERT und CRAMER ist bekannt, daſs kolloide Substanzen, z. B. Eiweiſskörper, Gelatine und Gummi, in gewissen Grenzen auch konz. Zuckerlsgg., sonst unl. Verbb. in Lsg. zu erhalten u. sie vor der Ausfällung durch Elektrolyte zu schützen vermögen. Nach LOBRY DE BRUYN ist diese Wirkung darauf zurückzuführen, daſs das kolloidale Milieu die Beweglichkeit der Teilchen beeinträchtigt und die B. gröſserer, sichtbarer Komplexe hemmt. Der hier zutage tretende Einfluſs der *Viskosität* läſst sich ziffernmäſsig an den *Zsigmondyschen „Goldzahlen“* verfolgen. — Aus der nachstehenden Tabelle ist ersichtlich, daſs die relative Viskosität mit steigender „Goldzahl“ ab-

	Ausflufszeit von 50 ccm einer 0,5%ig. Lsg. bei 15°. Sekunden	Viskositätsgrad, bezogen auf Ausflufszeit von W. bei 15° = 121,0 Sekunden	Reziproker Wert des Viskositätsgrades	Goldzahl
Gelatine	174,6	1,143	0,693	0,005—0,01
Leim	146,8	1,213	0,824	0,005—0,01
Leim, Lsg. gekocht	132,3	1,093	0,915	
Hausenblase	145,2	1,200	0,833	0,01—0,02
Kasein	143,0	1,182	0,846	0,01
Albumin I.	127,3	1,052	0,938	0,15—0,25
Albumin II	128,9	1,065	0,950	
Gummi	130,9	1,082	0,924	0,15—4
Traganth	145,3	1,201	0,833	ca. 2
Weizenstärke	126,2	1,043	0,959	4—6
Dextrin	124,4	1,028	0,973	6—20
Kartoffelstärke	123,4	1,020	0,980	25
Rohrzucker	121,2	1,002	0,998	∞

nimmt (die Abweichungen bei Traganth und Albumin sind vielleicht durch die Qualität des verwendeten Handelsprod. bedingt). — Auch mechanische Aufschlämmungen fester Körper, z. B. eine *Suspension von rotem Phosphor in Wasser*, sind ähnlichen Einflüssen unterworfen. Die erwähnte, schwach bläulich fluoreszierende, ziemlich haltbare Suspension klärt sich auf Zusatz eines Elektrolyten, z. B. Kochsalz, in kurzer Zeit; diese Sedimentierung wird jedoch durch Kolloide verzögert (vergl. die Tabelle des Originals). Die Abstufung in der Wirkung der einzelnen Kolloide ist eine analoge, wie bei der kolloidalen Goldlsg.: Gelatine wirkt am stärksten, Dextrin weniger, Rohrzuckerlsg. von derselben Konzentration gar nicht. Daſs hierbei auch konstitutive Einflüsse eine Rolle spielen, geht daraus hervor, daſs 25%ige Rohrzuckerlsg. eine geringere Wirkung zeigt als 0,5% Gelatinelsg., obwohl beide Fll. annähernd die gleiche relative Viskosität besitzen. — Die Analogie im Verhalten der Metallkolloide und mechanischen Aufschlämmungen beweist von neuem den Suspensionscharakter der ersteren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 11—16. 23/1. 1904. [Nov. 1903.] Wien. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

C. Brahm und **J. Buchwald**, *Botanische und chemische Untersuchungen an prähistorischen Getreidekörnern aus alten Gräberfunden. I. Zur Kenntnis der Kleberzellen und der Kleberverteilung in den Getreidekörnern.* Vff. haben gefunden, daſs weder die stärkefreien Randzellen des Endosperms, die sog. Kleberzellen, noch auch das übrige Endosperm der stärkehaltigen Getreidekörner Aleuronkörner, Proteïnkörnchen oder Klebermehl oder feinkörniges Plasma enthalten, sondern nur Kleber in Gestalt einer homogenen, strukturlosen Grundsubstanz, in welche in den peripherischen, glasigen Zellen nur kleine Stärkekörner, im Inneren viele groſse neben kleinen Stärkekörnern eingebettet sind. Besonders deutlich ergab sich das mikroskopische Bild bei Unters. von altägyptischem Emmer, Triticum dicoccum aus Gräberfunden der 18. Dynastie, etwa 1700 v. Chr., die den Aufbau in einer Weise klar zeigten, wie man ihn an frischen Getreidekörnern niemals ohne besondere Hilfsmittel schauen kann. Durch 48-stündiges Trocknen frischer Körner im Vakuumtrockenschrank bei 104° und 55 mm Druck kamen die Körner in einen inneren Zustand, der demjenigen des 4000 Jahre alten Emmers ähnelte. Die Stärkekörner des alten Emmers hatten alle Eigenschaften frischer Stärkekörner bewahrt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **7**. 12—19. 1/1. Berlin. Versuchsanstalt des Verbandes Deutscher Müller an der Kgl. Landw. Hochsch.) Woy.

E. Schulze, *Über das Vorkommen von Hexonbasen in den Knollen der Kartoffel (Solanum tuberosum) und der Dahlie (Dahlia variabilis).* Die groſse Ähnlichkeit zwischen dem Saft etiolierter Keimpflanzen und dem vieler Knollen und Wurzeln hinsichtlich des in ihnen enthaltenen Gemenges kristallisierbarer N-Verbb. lieſs vermuten, daſs in Wurzeln und Knollen, in denen bisher nur Asparagin, Glutamin und Aminosäuren nachgewiesen sind, auch die Hexonbasen *Arginin*, *Lysin* und *Histidin* vorkommen würden. Durch systematische Verarbeitung eines aus 50 kg Kartoffelknollen gewonnenen Saftes gelang es in der Tat, die genannten Basen darzustellen u. zu identifizieren. Daneben wurden auſser dem vom Vf. bereits früher aufgefundenen Cholin noch geringe Mengen einer Base dargestellt, die nach dem Verhalten ihres Au-Doppelsalzes und nach ihren sonstigen Rkk. höchst wahrscheinlich als *Trigonellin* anzusprechen ist. Das V. des Arginins in den Knollen der Dahlie konnte ebenfalls mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Landw. Ver.-Stat. **59**. 331—43. Zürich. Agrik.-Chem. Lab. d. Polytechnikums.) Mach.

P. G. Bayon, *Leukozyten und Blutgerinnung.* Nach Gürber verschwinden bei der ungehinderten Gerinnung regelmäſsig weiſse Blutkörperchen aus dem Blute; jedoch ist dieses Verschwinden nicht nötig für das Zustandekommen der Gerinnung. v. Frey hält es nicht für ausgeschlossen, daſs das eigentümliche Verhalten der Leukozyten des gekühlten Blutes auf einer Lähmung derselben durch das Abkühlen beruhe, und veranlaſste den Vf., mit Giften, die nachweislich Leukozyten lähmen, diesbezügliche Verss. anzustellen. Es wurde festgestellt, daſs nach der Vergiftung eines Kaninchens mit Chinin das Verschwinden der Blutkörperchen beim Defibrinieren des Blutes noch ein viel gröſseres als beim n. Blut sei, mithin auf einer Lähmung der weiſsen Blutkörperchen beim Abkühlen das geschilderte Verhalten kaum beruhen könne. Bei der Chininvergiftung nahm die Zahl der polynukleären Zellen, ohne daſs sich übrigens die Gesamtzahl der weiſsen Blutkörperchen im gleichen Verhältnisse änderte, um das 3—4fache zu, und daraus erklärt sich die Tatsache von dem reichlicheren Zugrundegehen, und sie bestätigt die Angabe Gürbers, daſs es besonders die polynukleären Leukozyten sind, die mit der Blut-

gerinnung in Beziehung stehen. Weitere Verss. ergaben damit übereinstimmende Resultate; Pilokarpin zeigte ebenfalls wie Chinin einen wesentlichen Einfluſs auf die Leukcoyten in dem Sinne, daſs das Verhältnis der polynukleären zu den mononukleären Zellen ein gerades Umgekehrtes wurde gegenüber der Norm. Der gleiche mit Physostigmin angestellte Vers. hatte ein ganz negatives Resultat. Chloralhydrat ergab im wesentlichen nur eine beträchtliche Erniedrigung der Gesamtzahl der Leukozyten.

Nach allen Ergebnissen muſs man das Verschwinden der polynukleären Leukozyten beim Defibrinieren des Kaninchenblutes nur als eine individuelle Erscheinung auffassen, u. es müssen deshalb auch alle darauf begründeten Anschauungen und Betrachtungen über kausale Beziehungen zwischen den Leukocyten und der Blutgerinnung fallen gelassen werden. (Z. f. Biolog. **45**. 104—12. Physiol. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

Berthelot, *Einige Beobachtungen über die Wirkung von Kohlenwasserstoffdämpfen auf tierische Mikroben und Insekten und über die antiseptische Rolle der Sauerstoffüberträger.* Während KW-stoffe, Aldehyde, äth. Öle eine Mikroben und Insekten tötende Wirkung ausüben, lieſs sich für die KW-stoffe aus der Naphtalinreihe und selbst für das reine Naphtalin eine derartige Fähigkeit nicht konstatieren. Vf. stellt auf Grund der bekannten Erfahrungen eine Einteilung der Abtötungsmittel für die genannten Organismen auf; zu den wirksamen Präparaten gehören neben anderen Verbb., wie z. B. Aldehyden und äth. Ölen Oxydations- und Reduktionsmittel, und namentlich diejenigen, welche durch katalytische Wirkung sich zers. und O abgeben oder die Übertragung von O veranlassen, wie dies z. B. im Organismus vom Hämoglobin bekannt ist. Auch die Oxydation des Indigos unter dem Einflusse von Terpentinöl bietet hierfür ein Analogon. Diese Wirkungen beruhen auf B. intermediärer, unbeständiger Verbb., wie dies Vf. des öfteren und besonders in seiner „Pflanzen- u. landwirtschaftl. Chemie" auseinandergesetzt hat. Da das Naphtalin und die ihm verwandten KW-stoffe katalytische Eigenschaften nicht besitzen, so geht ihnen auch die zerstörende Wirkung auf tierische Organismen ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 953—56. [7/12.* 1903.].) PROSKAUER.

R. Lépine u. **Boulud**, *Wirkung von X-Strahlen auf tierische Gewebe.* Untersucht wurde die Einw. auf 1. das Pankreasferment, 2. Glykogen und Leberzucker, 3. das Blut. Das Hauptresultat besteht darin: Die X-Strahlen begünstigen die B. von Amylase in der Pankreas. In der Leber und dem Blut befördern sie anfänglich die Glykogenie und die Glykolyse, doch schwächt sich diese Einw. allmählich ab und hört endlich ganz auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 65—67. [11/1.*].) MITTASCH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über den Einfluſs starker Salzlösungen auf die Gärkraft und Gärenergie (2. Mitteilung).* In einer früheren Mitteilung (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **16**. 374; C. **1903**. I. 414) wurde gezeigt, daſs starke Lsgg. nicht giftiger Salze auf die Gärkraft, d. h. auf die Gesamtmenge der durch die Gärung unter bestimmten Bedingungen entwickelten CO_2, keinen Einfluſs haben; anschlieſsend wurde der Einfluſs starker Salzlsgg. auf die Gärungsenergie unter Berücksichtigung der Temperatur u. der Art der Hefe studiert, wobei unter Gärungsenergie verstanden wurde diejenige Anzahl Stunden, welche erforderlich war, um $^3/_4$ der Gesamtzuckermenge in Alkohol u. CO_2 umzusetzen. Bei manchen Salzen [$BaCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$] steht die Gärungsenergie weder mit dem

osmotischen Druck, noch mit der Gewichts- oder Molekularkonzentration in Zusammenhang; sowohl Gärkraft wie Gärungsenergie sind von Konzentration und osmotischem Druck ganz unabhängig. Bei anderen Salzen [KCl, $SrCl_2$, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, K-Phosphat u. NH_4-Phosphat] besteht gleichfalls keine Beziehung zwischen Energie u. osmotischem Druck, aber bei starker Konzentration nimmt die Energie ab, freilich nicht proportional der Konzentration. Bei einigen Salzen, nämlich NaCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $Mg(NO_3)_2$, scheint die Energie mit dem osmotischen Druck zusammenzuhängen, aber in sehr unregelmäfsiger Weise. Der Einfluſs der Salze scheint nicht physiologischer Natur zu sein; sie wirken wahrscheinlich stärker auf die Zymase ein als auf die Hefezellen selbst. (Handelingen van het zevende Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Gent op 27 September 1903. 15 Seiten. Sep. v. Vf.) HENLE.

Mieczyslaw Dominikiewicz, *Bakterium lactis aerogenes in der Milch.* Dieses Bakterium, das im Darm des Rindes, in der Mundhöhle, im Stuhl, Dünger, Wasser, in der Milch und anderen Substraten gefunden und unter mannigfachen Namen beschrieben wurde, gehört zu den Milchsäureerzeugern, bildet entgegen der Angabe C. GÜNTHERs keine Sporen und soll mit dem Pneumobacillus FRIEDLÄNDERI identisch sein, in welchem Falle die dasselbe enthaltende Milch als schädlich anzusehen wäre. Das Bakterium bringt groſse wirtschaftliche Schädigungen mit sich infolge der geringen Haltbarkeit und des Fäulnisgeruches der Milch, in der es sich findet. (Milch-Ztg. **32**. 817—18. 24/12. 1903. Chem. bakter. Lab. v. Dr. SERKOWSKY in Lodz.) PROSKAUER.

F. Pfersdorff, *Über die schwer zugänglichen, in der Leibessubstanz enthaltenen Stoffwechselprodukte des Milzbrandbacillus.* Durch den Prozeſs der Autolyse lassen sich aus den Leibern der Milzbrandbacillen Stoffe gewinnen, die schwer l. sind u. zum Teil infolge dessen nicht in die umgebende Kulturfl. übergehen: 1. ein Labferment; — 2. ein Fettsäure spaltendes Ferment; — 3. ein Ferment, welches den Gelatineleim sowohl in alkal., als auch in saurer Lsg. peptonisiert. — Ob der Milzbrandbacillus nicht noch andere Fermente bildet, diese Frage muſs offen gelassen werden. Man hat mit der Möglichkeit zu rechnen, daſs bei der Autolyse zunächst Profermente entstehen, während die eigentlichen Fermente bei diesem Prozesse zerstört werden. — Die Mäuse starben nach Einverleibung von ganz gewaltigen Dosen autolysierter Milzbrandbacillen, mindestens $^1/_{40}$, manchmal bis zu $^1/_{15}$ ihres Körpergewichts. Während also die Auslösung der Fermentwirkung durch verhältnismäſsig geringe Mengen der Bakteriensubstanz bewirkt wurde, bedurfte man zur Erzwingung des Todes so enormer Dosen. Diese Tatsache steht im Einklange mit der Erfahrung, daſs beim Milzbrand, dem Typus der reinen Infektion, die Bakterien sich meist so maſslos vermehren müssen, bevor der Tod des infizierten Tieres eintritt. Neben dem rein mechanischen und dem Sauerstoff entziehenden Moment spielen die Leibesprodukte dieser zahllosen Mikroorganismen höchst wahrscheinlich eine wichtige Rolle.

Zum Studium der Stoffwechselprodd. des Milzbrandbacillus eignet sich am besten die asporogene Varietät. Man erhält dieselbe am einfachsten durch Züchtung nach CHAMBERLAND-ROUX mit Carbol. Es erscheint zweckmäſsig, hierbei den Luftzutritt durch eine Paraffinschicht einzuschränken. Die so gewonnenen asporogenen Milzbrandbacillen erweisen sich schwach virulent. Ihre Virulenz läſst sich jedoch durch successive Tierpassage in die Höhe treiben. (Z. f. Tiermed. **8**. 79—97. Hyg. Inst. Straſsburg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. L. Van Slyke, H. A. Harding u. E. B. Hart, *Labenzym als eine Ursache der chemischen Umwandlungen der Proteïde der Milch und des Käses.* (Vgl. Van Slyke u. Hart, S. 472.) Vff. geben in der vorliegenden Abhandlung vorläufigen Bericht über Verss. zur Lösung der Frage, ob das beim Käsereifungsprozeſs auftretende proteolytische Phänomen nur auf die Wirkung des Labenzyms oder gleichzeitig auch auf andere Agenzien zurückzuführen ist. Unter Versuchsbedingungen, bei denen andere Agenzien nach Möglichkeit ausgeschlossen waren, wurde die proteolytische Wirkung von Labenzym auf Käse, Milch und p-Kaseïndilaktat untersucht und mit der proteolytischen Wirkung von Handelspepsin verglichen und dabei folgende Resultate erhalten: 1. Im Käse wie in der Milch rufen sowohl Labenzym wie Handelspepsin bei Abwesenheit von S. (Milchsäure) nur eine geringe oder überhaupt keine proteolytische Wirkung hervor, während bei Ggw. von S. eine deutliche, wenn auch verschieden starke Einw. stattfindet. — 2. Die Fähigkeit des Labenzyms, p-Kaseïn in l. N-Verbb. umzuwandeln, scheint an die Ggw. von p-Kaseïnlaktat gebunden zu sein. Bei der Käsebereitung besteht wahrscheinlich die erste Funktion der S. in der B. von p-Kaseïnmonolaktat, bezw., bei Säureüberschuſs, von p-Kaseïndilaktat. Die Umwandlung des p-Kaseïnmonolaktats in l. N-Verbb. geht deutlich aus der Tatsache hervor, daſs mit steigendem Gehalt an l. N-Verbb. die Menge des p-Kaseïnmonolaktats abnimmt. — 3. Bei genau sich entsprechenden Verss. mit Käse, Milch und Kaseïndilaktat ist der Umfang der proteolytischen Wirkung von Labenzym und Handelspepsin annähernd der gleiche. — 4. Sowohl beim Labenzym wie beim Handelspepsin ist die chemische Wirkung der Fermente in der Hauptsache mit der B. von p-Nukleïn, Kaseosen und Peptonen beendet, während nur geringe Mengen von Amiden u. kein NH_3 gebildet werden. — 5. Aus dem bei vergleichbaren Bedingungen genau übereinstimmenden Verhalten von Labenzym und Pepsin geht hervor, daſs Labenzym ein peptisches Ferment ist. — 6. Salz beeinfluſst die Wirkung des Labenzyms beim Käsereifungsprozeſs, wenn überhaupt, nur in geringem Grade. — 7. Die B. der Gesamtmenge des NH_3 und der Hauptmenge der Amide, die beim normalen Käsereifungsprozeſs auftreten, ist wahrscheinlich auf die Wirkung von Mikroorganismen oder deren Enzyme zurückzuführen. Das erste Stadium des normalen Käsereifungsprozesses besteht in einer durch das Labenzym bewirkten peptischen Digestion des p-Kaseïnmonolaktats unter B. von p-Nukleïn, Kaseosen und Peptonen. Allmählich werden Amide und schlieſslich NH_3 gebildet. Ob die Wirksamkeit der Amide u. NH_3 produzierenden Agenzien nur als Folgeerscheinung der proteolytischen Wirkung des Labenzyms auftreten kann oder nicht, ist eine Frage, die durch weitere Unters. geklärt werden soll. — 8. Bei den Verss., bei welchen Labenzym das einzige digestive Agens darstellte, konnte nicht die geringste Spur von Käsegeruch wahrgenommen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1243—56. Dez. [23/9.] 1903. Geneva N.-Y. New-York Agrikult. Exp.-Station.) Alexander.

K. Lendrich, *Gefärbte Hülsenfrüchte.* Geschälte Erbsen und grüne Erbsen, die durch ihre gleichmäſsige, lebhafte Färbung und schönen Glanz auffielen, erwiesen sich als durch Teerfarbstoffe aufgefärbt u. mit Talk behandelt. Beim Übergieſsen mit W. gaben selbstgeschälte Erbsen milchig trübe Fl. mit kaum merklichem Stich ins Gelbliche oder Grünliche, sowie einen geringen, aus Erbsenmehl bestehenden, weiſsen Bodensatz und ein farbloses Filtrat. Die verdächtigen Proben gaben milchig trübe, orangegelb, resp. blaugrün gefärbte Fll. u. einen spezifisch schweren Nd. mineralischer Natur. Auch die Filtrate waren gefärbt. Die Farbstoffe wurden

auch durch 5 Min. langes Schütteln mit 50%igem A. gut ausgezogen. Vf. fordert auf, gegen eine derartige Färbung, die bestimmt ist, durch Alter, Reife u. Qualität bedingte Mängel zu verdecken, energisch einzuschreiten. (Z. f. Unters. Nahr.- Genufsm. 7. 1—5. 1/1. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) Woy.

Alberto Scala, *Die Wicken im Getreidemehl und in der menschlichen Nahrung.* Verschiedene Varietäten von Wicken zeigten im Durchschnitt folgende Zus., bezogen auf die bei 90° getrocknete Substanz (Wassergehalt 7,65—12,24%), in % angegeben:

Mineralstoffe	2,3— 2,8	Fett	1,0— 1,3
Leicht l. Mineralstoffe	2,2— 2,5	Holz	3,7—10,7
Gesamt-N-Substanz	17,7—27,3	Extrakt weniger N- und Mineralsubstanz	7,2— 8,9
Lösl. N-Substanz	6,0— 7,2		
Albumin	6,0— 6,8	Stärke	64,8—68,8
Legumin	6,8—12,0	Pentosane	3,4— 5,5

Die Asche enthielt in % 25—30 K, 26—39 PO_4, 5—7 SO_4, 2,4—5 Cl, 3—5,6 Ca, 4,5 Mg neben meist geringen Mengen SiO_2, Al + Fe und Na. Weitere Verss. ergaben, dafs die Wicken nicht nur grofsen Nährwert besitzen, wie im allgemeinen alle Leguminosensamen, sondern auch frei von giftartigen Bestandteilen sind. Daher wäre ihrer Verwendung als Zusatz zu Getreidemehlen schlechterer Qualität durchaus nichts entgegenzuhalten, zumal ihr unangenehmer Geschmack nicht so sehr schwer zu beseitigen wäre. So machte mit HCl angesäuertes W. bereits in der Kälte, A., Ä. und Chlf. in der Wärme die Wickenmehle geschmacklos, allerdings erleiden dieselben dabei mehr oder weniger tiefgehende Veränderungen in ihrer Zus. Die Einw. von schwefliger Säure, die ebenfalls Geschmacklosigkeit bewirkt, wurde näher studiert und festgestellt, dafs dabei nur eine teilweise Koagulierung des Albumins und Legumins eintritt, ohne dafs dadurch der Nährwert der Wicken bedeutend vermindert würde. Mit einem solchen Wickenmehl könnte man durch Mischen mit Getreidemehl, bezw. durch Zusatz von 4—5 Tln. getrockneten Glutins gute Brote bereiten und so zur Hebung der Ernährung der ärmeren Bevölkerung, zumal in Italien, beitragen. Die zum Nachweis von Wickenmehl vorgeschlagenen Rkk. von Vogl, Robine, Donny und Valenti sind zu quantitativen Bestst. nicht geeignet. Eher verwendbar ist eine auf die Best. des für die Leguminosensamen charakteristischen Legumins gegründete Methode. Die 12-stündige Einw. einer 4%ig. NaCl-Lsg. genügt, um das ganze Legumin, das bekanntlich in destilliertem W. unl. ist, in Lsg. zu bringen. Der Legumingehalt der Getreidemehle schwankt für die verschiedenen Qualitäten zwischen 0 bis höchstens 1,6%, auf die bei 90° getrocknete Substanz bezogen. Der Legumingehalt bei den Leguminosen wechselt zwischen 11—18% je nach den betreffenden Samen. Unter Berücksichtigung dieser Angaben wird man daher durch gleichzeitige Prüfung u. Mkr. und Best. des Legumingehalts Schlüsse auf die Beschaffenheit und auch quantitative Zus. eines Mehls ziehen können. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 695—716. 1903. Rom. Hygien. Univ.-Inst.) Roth-Breslau.

Th. Kosutány, *Über Weizen und Weizenmehle.* 2. Mitteilung (vgl. J. f. Landw. **51**. 139; C. **1903**. II. 134). Die Beobachtung, dafs Gliadin den Teig weich und dehnbar, Glutenin ihn bröcklig, brüchig und hart macht, und dafs das Gliadin unter günstigen Verhältnissen zu Glutenin und dieses zu Gliadin werden kann, sowie ferner die Schwierigkeit einer genauen Best. des Gliadins haben dazu geführt, bei der Prüfung der Mehle das Hauptgewicht auf die physikalischen Eigenschaften des Teiges zu legen. Vf. hat daher mit dem Rejtöschen Festigkeitsprüfer, der

näher beschrieben wird, ausgedehnte Dehnungs- u. Durchlochungsverss. ausgeführt. Hierbei wurde gefunden, daſs die von dem App. gelieferten Diagramme durch den Gehalt des Teiges an W., die Temperatur des Teiges und des W., die Dauer des Stehens und des Knetens, die Menge des Klebers und den Gehalt des Klebers an Gliadin und Glutenin stark beeinfluſst werden. Besonders die Diagramme der Durchlochungsverss. sind für die Beurteilung der Mehle lehrreich. Mehl von Roggen, Gerste, Hafer, Mais, Reis, Hirse, Buchweizen, Erbsen, Linsen, die alle brüchige, unelastische Teige geben, liefern, wie auch minderwertige Weizenmehle konvexe Diagramme, gute Weizenmehle dagegen konkave. An der Form der Diagramme ist daher zu erkennen, ob ein einwandfreies Mehl vorliegt. Je gröſser der Klebergehalt, desto höher ist das Diagramm, desto mehr W. vermag das Mehl zu binden. Je mehr Gliadin im Verhältnis zum Glutenin vorhanden ist, desto weicher wird der Teig, desto konkaver das Diagramm, desto mehr kann man dem Mehl minderwertiges Mehl zusetzen, um noch ein n. Brot erzeugen zu können. Ein weicher Teig kann durch Salzen und k. W. härter, ein zu harter Teig durch laues W. oder längeres Stehen weicher gemacht werden. Die schädliche Wirkung des Erwärmens, das beim Mahlprozeſs zuweilen das sogen. „zu-Tod"-mahlen verursacht, beginnt bei 75°. Das Keimen ist auf die Güte des Mehles von schlechtem Einfluſs. (J. f. Landw. **51**. 329—53. Ungar.-Altenburg. Agrik.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Ammonium sulfothyolicum und Lithyol* sind Ichthyolersatzmittel von J. H. WOLFENSBERGER, bezw. von der Chem. Fabrik vorm. SANDOZ in Basel. — *Antiputrol* besteht aus der als Carbolöl bezeichneten Fraktion der Teerdestillation, in welcher die sonst swl. Bestandteile durch eine alkalifettsaure Verb. wasserl. gemacht sind. Gelbbraune, dickfl., phenolartig riechende M., die 65—70% Phenol und Phenolhomologe enthält. — *Exodin* ist der Diacetylrufigallussäuretetramethyläther, gelbes, geruch- u. geschmackloses Pulver, F. 180—190°, unl. in W., swl. in A.; nach W. EBSTEIN ein wirksames Abführmittel. — *Hermitine*, eine Spezialität französischer Herkunft, wird durch Elektrolyse einer Chlornatrium- und Chlormagnesiumlsg. erhalten. — *Mycodermine* ist ein Hefeextrakt, welches therapeutisch wie frische Bierhefe Anwendung finden soll. — *Sapocresol* ist ein Ersatzmittel für Lysol, *Sapocresolin* ein solches für Creolin. — *Serum gegen Basedowsche Krankheit* hat LÉPINE dadurch herzustellen versucht, daſs er Ziegen gegen die Hammel- oder Ziegenschilddrüse immun machte. Dieses Serum vermag in Dosen bis zu 20 ccm bei anderen Tieren die Schilddrüsenfunktion herabzusetzen. — *Tonogen suprarenale Richter* ist ein dem Adrenalin analog wirkendes Nebennierenpräparat. (Pharm. Zeitung **49**. 27. 9/1. 49. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Hch. Norrenberg, *Über Fucol, einen neuen Lebertranersatz.* Fucol ist ein von der Chem. Fabrik KARL FR. TÖLLNER in Bremen durch Behandlung vorsichtig gerösteter, jodhaltiger Algen mit fettem Öl dargestellter Lebertranersatz. Schön olivgrünes Öl von angenehmem, schwach an geröstete Kaffeebohnen erinnerndem Geschmack, welches sehr leicht emulgierbar ist. Eine Lsg. von 1 ccm Fucol in 1 ccm Chlf. färbt sich auf Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 beim Durchschütteln intensiv grün. (Pharm. Centr.-H. **45**. 33—34. 21/1.) DÜSTERBEHN.

R. Lochmann, *Antipyrinum Coffeïno-citricum und die Additamenta.* Den Ausführungen des Vfs. zufolge enthalten die Prüfungsvorschriften der Additamenta der Österreichischen Pharmakopöe für das Antipyrinum Coffeïno-citricum Irrtümer.

Der verlangte F. 97° ist zu niedrig und sollte durch einen solchen von 104—108° ersetzt werden, ferner ist die Rk. der wss. Lsg. keineswegs neutral, sondern deutlich sauer. Vielleicht wäre eine Titration mit $^1/_{10}$-n. Lauge zu fordern, in der Weise, daſs 1 g Substanz in 10 g W. gel., nicht mehr als 1,4 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge verbrauchen dürfte. (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 1419—20. 19/12. 1903. Salzburg. Lab. d. Biber-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

R. Hirn, *Quantitative Bestimmungen von Atropin, Blausäure und Schwefelwasserstoff im Rauche von Strammoniumcigaretten.* Vf. ermittelte im Rauche einer Strammoniumcigarette von durchschnittlich 0,75 g Gewicht im Minimum: *Atropin:* 0,000035 g, *Blausäure:* 0,000160 g, *Schwefelwasserstoff:* 0,000120 g (0,07 ccm bei 0° und 760 mm), im Maximum: Atropin: 0,000052 g, HCN: 0,000350 g, H_2S: 0,000170 g (0,11 ccm). Als Absorptionsmittel diente bei Atropin schwefelsäurehaltiges W., bei HCN 10%ig. Kalilauge und bei H_2S eine NH_4Cl-$ZnCl_2$-Lsg. Die auf physiologischem Wege ermittelten Atropinwerte sind keine absolut genauen. (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 1454—57. 26/12. 1903. Innsbruck. Pharmak.-pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Nicolaus Matolcsy, *Über Eisenjodürsirup und -pillen, sowie über die Bestimmung des Eisenjodürgehaltes derselben.* Nach einer geschichtlichen Übersicht über die Einführung des Eisenjodürs und der Eisenjodürpräparate in den Arzneischatz teilt Vf. seine Resultate mit, die er bei der Best. des Eisen- und Jodgehaltes des Eisenjodürsirups und der Eisenjodürpillen erhalten hat. Der Eisengehalt wurde nach dem kürzlich vom Vf. (Pharm. Post **36**. 581 u. ff.; C. **1903**. II. 1345) angegebenen Verf., der Jodgehalt nach der Methode von v. WESZELSZKY (Z. f. anal. Ch. **39**. 81; C. **1900**. I. 1139), jedoch mit der Abänderung, daſs das überschüssige Chlor nicht durch Erhitzen, sondern durch einen CO_2-Strom (Eintragen von $KHCO_3$ in die k. saure Lsg.) entfernt wurde, bestimmt. (Pharm. Post **37**. 1—2. 3/1. 17—18. 10/1. Budapest. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

G. Weigel, *Über die Löslichkeit einiger Harsbalsame in gewissen Lösungsmitteln unter Bezugnahme auf die Vorschriften des D. A.-B. IV.* (Vgl. Pharm. Centr.-H. **44**. 271; C. **1903**. I. 1376.) Ebenso wie beim Balsam. peruvian. finden sich im D. A. B. IV auch beim Balsam. copaivae, Styrax und Balsam. tolutanum Ungenauigkeiten in Bezug auf die Löslichkeit, bezw. Unlöslichkeit dieser Balsame in einigen Lösungsmitteln. Vom Balsam. copaivae verlangt das D. A. B., daſs er mit Petroleumbenzin (D. 0,64—0,67) eine klare, allenfalls leicht opalisierende Lsg. liefert, vom Styrax, daſs er in diesem Lösungsmittel unl., u. vom Balsam. tolutanum, daſs er in CS_2 unl. sei. Tatsächlich ist aber der Kopaivabalsam in Bzn. nicht in allen Verhältnissen l., und der Styrax u. Tolubalsam durchaus nicht in Bzn., bezw. CS_2 unl. Beim Kopaivabalsam sollte nach dem Vorschlag des Vfs. etwa gesagt werden, daſs der Balsam in 1—2 Vol. Bzn. klar l. ist, daſs diese Lsg. sich aber auf weiteren Zusatz von Bzn. meist unter Flockenbildung trübt. Beim Styrax wäre zu bestimmen, daſs dieses Prod. etwa zu $^2/_3$ in Bzn. l. sei, u. beim Tolubalsam, daſs dieser sich zum kleineren Teil — oder etwa zu $^1/_3$ seines Gewichts — in CS_2 auflöse. (Pharm. Centr.-H. **45**. 1—5. 7/1. Hamburg.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

B. Tollens, *Mitteilungen aus dem agrikulturchemischen Laboratorium in Göttingen.* Vf. gibt eine zusammenfassende kurze Darst. der Ergebnisse von Arbeiten, die im Laufe der letzten 10—12 Jahre in dem genannten Institut ausgeführt wurden.

Über diese Arbeiten ist, soweit dies Referent verfolgen konnte, im C. jeweilig berichtet worden. (J. f. Landw. 51. 355—69.) MACH.

Vittorio Peglion, *Der Salzgehalt des Erdbodens und seine Wirkungen auf das Wachstum des Getreides.* Der Vf. teilt einige Analysen von salzreichen Böden Italiens mit und bespricht die von ihm u. anderen Forschern beobachteten, höchst verschiedenartigen Wirkungen auf die Vegetation, die unter Umständen ganz gestört werden kann. Vf. weist daher auf die Wichtigkeit der Best. des Gehalts der Böden an Chloriden und anderen in W. l. Salzen hin, um Kriterien für die Anwendung von Düngemitteln zu gewinnen. (Staz. sperim. agrar. ital. 36. 684 bis 694. Ferrara.) ROTH-Breslau.

John A. Widtsoe, *Der Einfluſs der Bodenfeuchtigkeit auf die chemische Zusammensetzung gewisser Pflanzenteile.* In der vorliegenden Abhandlung werden teilweise die Resultate einer umfassenderen Unters. über Bewässerung (Bulletin Nr. 80 of the Utah Exp. Stat.) wiedergegeben. Dieselben zeigen, daſs die Bodenfeuchtigkeit in weitgehendem Maſse die chemische Zus. der Pflanzen und Pflanzenteile beeinflufst. Der Einfluſs macht sich am meisten beim Proteïn und N-freien Extrakt geltend, und zwar steigt der Prozentgehalt an Proteïn, wenn die Bodenfeuchtigkeit abnimmt, während der Gehalt an N-freiem Extrakt und Fett fällt. Bei steigender Wasserzufuhr ist das umgekehrte der Fall. Die Schwankungen sind gröſser, als gewöhnlich angenommen wird. In der folgenden Tabelle sind die Differenzen zwischen Maximal- u. Minimalgehalt an Proteïn, Fett, N-freiem Extrakt und Stärke angegeben, die auf die Zufuhr wechselnder Mengen Wassers zurückgeführt werden müssen. Die betreffenden Pflanzen waren bei Feldverss. unter sonst gleichen Versuchsbedingungen kultiviert worden.

	Proteïn. %	Fett. %	N-freies Extrakt. %	Stärke. %
Roggenkörner . . .	2,56	0,90	2,33	—
Haferkörner . . .	5,31	0,68	1,69	—
Weizenkörner . . .	11,46	1,78	12,43	—
Kartoffeln	4,24	—	5,70	6,93
Zuckerrüben . . .	4,88	—	5,05	—

Die Zahlen sind auf wasserfreie Substanz bezogen. Die groſsen Variationen in der chemischen Zus. der Pflanzen bei wechselnder Wasserzufuhr sind nicht nur von groſser praktischer Bedeutung, sondern auch in theoretischer Beziehung von Wichtigkeit. Eine Besprechung der theoretischen Folgerungen, die sich in physiologischer Beziehung aus den Resultaten ergeben, behält sich Vf. vor, bis weiteres Material beigebracht worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 1234—43. Dez. [7/10.] 1903. Logan. Chem. Lab. Utah. Exp. Station.) ALEXANDER.

Woldemar von Wiener, *Übersicht der wichtigsten Düngungserfahrungen auf einer Schwarzerde.* Zur Aufklärung der eigenartigen Verhältnisse, welche die verschiedenen Schwarzerden in ihrem Fruchtbarkeitszustande, ihrem Düngungsbedürfnis etc. darbieten, hat Vf. auf dem Versuchsfelde seiner Station und auf einem benachbarten Gute eine gröſsere Reihe von mehrjährigen Feldverss. mit mineralischen Düngemitteln und verschiedenen Stallmistdüngern angestellt. Von den Ergebnissen dieser Verss., auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, sei nur erwähnt, daſs die Witterung die Erträge äuſserst stark beeinflufste, u. daſs sich überall eine einseitige Erschöpfung der Schwarzerde an P_2O_5 herausstellte. Die allgemein verbreitete Anschauung von der Unerschöpflichkeit der Schwarzerde

ist daher unhaltbar. Bei Stallmistdüngungen kommt hauptsächlich die P_2O_5-Wirkung in Betracht, erst in zweiter Linie die der organischen Substanz, während die N-Wirkung ganz in den Hintergrund tritt. (Landw. Ver.-Stat. **59**. 397—409. Schatilowskaja. Gouv. Tula. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

R. Ulbricht, *Vegetationsversuche über den Einfluſs der Kalkung und Mergelung auf die Erträge an Serradella.* Zweijährige Verss., die in derselben Anordnung wie frühere (Landw. Ver.-Stat. **52**. 387; C. **1900**. I. 362) auf einem sehr nährstoffarmen Boden angestellt wurden, haben folgendes ergeben: 1. Infolge des Umstandes, daſs die Serradella vielleicht noch mehr wie die Lupine eine kalkfeindliche Pflanze ist, wurden die höchsten Erträge durch eine Düngung mit N (wenig), P_2O_5 und K_2O erzielt, obwohl der Boden an CaO und MgO sehr arm war. — 2. Die Ertragsverminderung durch Kalkung war um so gröſser, je stärker die Kalkgabe war. — 3. Hinsichtlich der Magnesitwirkung ist nur so viel sicher, daſs bei stärkerer Kalkung die stärkere Magnesitgabe die Erträge herabdrückt, bei schwächerer Kalkung auch eine Verwendung von 40% MgO neben 60% CaO. — 4. Auch Mergelung u. selbst Kalksteinmehldüngung vermindert den Ertrag, doch in weit geringerem Grade, als eine chemische gleichwertige Kalkung, u. zwar wieder um so mehr, je mehr $CaCO_3$ angewendet wird. — 5. Der früher an Futterwicke beobachtete schädliche Einfluſs einer einseitigen Mergelung eines sonst nährstoffarmen Bodens ist auch bei Serradella scharf hervorgetreten. Auſser auf die Kalkfeindlichkeit der Serradella ist dies auch auf den Reiz zurückzuführen, den die einseitige Kalkzufuhr auf die in einem solchen Boden wachsenden Pflanzen hervorruft. (Landw. Ver.-Stat. **59**. 425—32.) MACH.

Max Lehmann und **S. Tobata**, *Tabakdüngungsversuche.* Umfangreiche, zur Wiederholung, bezw. Ergänzung früherer Unterss. (Landw. Ver.-Stat. **58**. 439; C. **1903**. II. 680) im Jahre 1902 durchgeführte Vegetationsversuche haben zu nachstehenden Ergebnissen geführt: Die Anwendung einer starken Volldüngung hat eine schnellere Entw. des Blütenstandes, eine Vermehrung der Blätterernte unter gleichzeitiger Erniedrigung ihres Verhältnisses zur Gesamternte, eine mit dem Wachstum der Pflanze gleichlaufende Begünstigung des Wurzelwachstums und eine geringe Beeinträchtigung der Glimmfähigkeit verursacht. Eine zu geringe Düngermenge bewirkte eine geringe Ernte, eine relativ starke Blattentw. und eine Verbesserung der Glimmfähigkeit. Den Gehalt der Blätter an W. scheint die Düngung nicht oder nur wenig zu beeinflussen. Die mit Martellin gedüngten Pflanzen entwickelten sich anfangs gut, wurden aber später krank. Die mit KNO_3 gedüngten Pflanzen blieben anfänglich zurück, erholten sich aber u. lieferten eine befriedigende Blatternte von relativ guter Glimmfähigkeit. Ebenso die mit Rapskuchen gedüngten Pflanzen, doch lieſs die Glimmfähigkeit zu wünschen übrig. Holz- und Strohasche wirkten ziemlich gleich, lieferten zufriedenstellende Ernten und begünstigten die Eigenschaften des Tabaks. Sojabohnenkuchen wirkten wieder mindestens ebensogut wie Rapskuchen; die Blätter hatten jedoch einen etwas höheren Gehalt an W., eine Erscheinung, die auch bei Anwendung von Chilesalpeter auftritt. Fischguano lieferte, obwohl die Pflanzen anfänglich sehr gut gediehen, nur eine Durchschnittsernte. Er wirkte wie Sojabohnenkuchen auf die Glimmfähigkeit weder in gutem, noch in schlechtem Sinne. Auch in diesem Jahre verursachten starke Gaben von Perchlorat keine Vergiftungserscheinungen, nur eine geringe Ertragsverminderung. Geringe Mengen begünstigten die Entw. der Blütenstände und das Wachstum der Blätter und Wurzeln. Ein geringer Zusatz von Sand zum Versuchsboden wirkte günstig, noch leichterer Boden lieferte zwar besseren Tabak, aber eine sehr kleine Ernte. Zusatz von Lehm verringerte den Ertrag und verschlechterte den Tabak. Der Einfluſs einer verschiedenen Bewässerung äuſserte sich insofern, als für die

anfängliche Entw. ein gewisser Mangel an W. günstig war, nach dem Gipfeln jedoch nicht mehr; die stärker gewässerten Pflanzen brachten höhere Ernten. Geringe Wassergaben scheinen mehr das Wachstum der Wurzeln und Stöcke zu beeinträchtigen, als das der Blätter. Der Gehalt der Blätter an W. stieg mit der stärkeren Bewässerung.

Andere japanische Bodenarten, die vergleichsweise bei schwacher, mittlerer und starker Volldüngung geprüft wurden, waren für den Tabakbau viel besser geeignet als der Versuchsboden, der wegen seiner Schwere und den von ihm beherbergten Nematoden wenig brauchbar ist. Die chemische und physikalische Zus. der Böden und die Menge und Güte des von ihnen gewonnenen Tabaks ließen keine deutlichen Beziehungen erkennen. (Landw. Ver.-Stat. **59**. 443—72. Nishigahara. Landw. Central-Vers.-Stat.) MACH.

B. Sjollema, *Über Perchlorat im Chilesalpeter*. Die Behauptung von VERWEIJ (S. 206), die Anwesenheit von Perchlorat im Chilesalpeter sei schon lange bekannt, ist unrichtig; auch die übrigen Darlegungen VERWEIJs entsprechen nicht den Tatsachen. Durch Analysieren von Durchschnittsmustern, welche einer größeren oder geringeren Anzahl von Säcken entnommen sind, kann man niemals ein Urteil darüber gewinnen, ob der Chilesalpeter schädliche Wirkungen zeigen wird. (Chemisch Weekblad **1**. 201—5. 16/1.) HENLE.

Analytische Chemie.

Alfred W. Bosworth u. **Wilhelm Eissing**, *Eine Bürette und Normallösungen für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Vff. benutzen eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte 100 ccm-Bürette mit unterem Zufluß und umgekehrter Einteilung, so daß der Nullpunkt unten steht, füllen die Bürette bis 56,16 ccm mit $^1/_{14,04}$-n. Alkali, verwenden 1 g Substanz u. legen 8 ccm $^1/_2$-n. S. vor. Nach Rücktitration zeigt die Ablesung an der Bürette $\times$ 10 direkt % Stickstoff an. Bei mehr als 5% N nimmt man nur 0,5 g Substanz oder legt mehr als 8 ccm vor, stellt dafür für jedes mehr genommene ccm die Alkalilsg. um 7,02 ccm höher ein. (Z. f. anal. Ch. **42**. 711—13. Jan.) WOY.

P. Buttenberg, *Zur Bestimmung der bleilösenden Wirkung des Trinkwassers*. RUZICKA (Arch. f. Hyg. **41**. 23) hat den Einfluß der einzelnen Bestandteile des Trinkw. auf Blei untersucht und glaubt, daß die freie CO_2 nicht einzig und allein an dem Bleiangriff schuld sei. Zur Prüfung des Verhaltens des W. zum Blei wendet derselbe für die Aufnahme des W. 12 cm hohe, 4 cm weite Glascylinder an, die mit eingeschliffenen Stopfen hermetisch verschließbar sind, und $11^1/_2$ cm lange Rinnen aus reinem Blei. Diese letzteren werden blank gereinigt, ohne daß Luftblasen unter dem Stopfen verbleiben, in das W. gesetzt u. im Dunkeln aufbewahrt. Die Fl. wird nach einer bestimmten Zeit mit HNO_3 zur Trockne gedampft, der Rückstand mit abgemessener Menge destilliertem W. aufgenommen und, nach Einleiten von H_2S, kolorimetrisch auf seinen Bleigehalt — unter Benutzung einer 0,1 mg Pb im Liter enthaltenden $Pb(NO_3)_2$-Lsg. als Vergleichstiter — untersucht.

Vf. prüfte das Verf. und bestätigte dabei von neuem, daß destilliertes W. selbst in frisch abgekochtem Zustande Pb heftig angreift. Die Methode gestattet, zumal wenn man das W. häufiger erneuert und länger einwirken läßt, die bei der Beurteilung der bleilösenden Wirkung mit in Betracht kommenden schützenden Überzüge an Bleiröhren in einer leicht wahrnehmbaren Form zur Darst. zu bringen, ebenso diejenigen Chemikalienzusätze ausfindig zu machen, durch welche in einem gegebenen Falle die bleilösende Wirkung eines W. beseitigt werden kann. Die

Entnahme des zu prüfenden W. findet in obigen Glascylindern statt mit der Vorsicht, dafs durch Entweichen, bezw. Hinzutreten von Gasen hervorgerufene Veränderungen des W. möglichst vermieden werden. (Gesundh.-Ing. **26**. Nr. 15. Hyg. Inst. Hamburg. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

W. Lohmann, *Die Unterscheidung von destilliertem und gewöhnlichem Wasser in künstlichem Mineralwasser.* Hierzu schlug SILBER (Farmaceft. **11**. 691) die Best. der Kieselsäure vor, die bei Verwendung von dest. W. nicht vorhanden sei. Vf. widerspricht der Berechtigung dieser Annahme. Gerade bei gut geleiteten Betrieben werde dem künstlichen Mineralw. SiO_2 als Natriumsilikat zugegeben, weil die SiO_2 dem W. einen angenehmen mineralischen Geschmack verleiht und in getreuen Nachbildungen ins W. hineingehöre. Aufserdem kann SiO_2 durch die verwendete Soda, sowie aus den Kiesholzkohlefiltern, die zur Entfernung des Blasengeschmacks benutzt werden, auch so schon ins W. gelangen.

Zur Unterscheidung genügt meist schon das optische Verhalten des zu prüfenden künstlichen Mineralw. in 50—75 cm hoher Schicht. Mit dest. W. gefertigte Prodd. zeigen hierbei einen reinen, grünlichblauen Farbenton, gewöhnliches W. erscheint lehmartig bräunlich. Der Nachweis von N_2O_5 kann die Verwendung eines salpetersäurehaltigen Brunnenwassers verraten. (Z. f. öffentl. Ch. **9**. 458—59. 15/12. [12/10.] 1903. Berlin.) WOY.

C. Kippenberger, *Beiträge zur Maßanalyse. Mit besonderer Berücksichtigung der Methode der Formaldehydbestimmung des Deutschen Arzneibuches.* Die Methode der Formaldehydbest. des D. A.-B. beruht auf der Überführbarkeit des Formaldehyds in Hexamethylentetramin durch wss. NH_3-Lsg.:

$$6CH_2O + 4NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O.$$

5 ccm Formaldehyd. solut. werden mit einem Gemisch von 20 ccm W. und 10 ccm NH_3-Fl. eine Stunde lang im verschlossenen Gefäfse der gegenseitigen Einw. überlassen, hierauf mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. HCl vermischt. Der Überschufs an S. wird durch $^1/_{10}$-n. KOH unter Benutzung von Rosolsäure als Indikator festgestellt. Die Methode der Formaldehydbest. des Arzneibuches hat Fehlerquellen in der Reaktionsfähigkeit von Hexamethylentetramin gegenüber SS., unter Bindung zu hydrolytisch nicht quantitativ spaltbaren Salzen oder unter Rückverwandlung in NH_3-Salz und Formaldehyd, wobei eventuell weitere Reaktionswirkungen eintreten können. Ferner in der Empfindlichkeit des vorgeschriebenen Indikators Rosolsäure gegen CO_2, die meist und in sehr wechselnden Mengen im NH_3 der Apotheken vorhanden ist: Bei der Titration einer wss. carbonatfreien NH_3-Lsg. versagt nur Phenolphtalein gänzlich. Methylorange, Rosolsäure, Azolitmin, Congorot, Cochenille, Hämatoxylin, Lackmoid sind brauchbar, am besten Uranin. Bei Verwendung eines CO_2-haltigen NH_3 versagten die aufgeführten Indikatoren bis auf Methylorange und Congorot. Aufserdem gibt es Formaldehydlsgg., die organische SS. in einer durch NH_3 spaltbaren Bindung zu enthalten scheinen, bei denen Titration mit Rosolsäure zu ganz falschen Ergebnissen führen würde. So zeigte ein freie S. nicht enthaltendes Präparat mit Rosolsäure als Indikator 36,74% Formaldehyd, mit Methylorange 28,46%, als Trisulfomethylen bestimmt höchstens 27,74%. (Z. f. anal. Ch. **42**. 686—96. Jan.) WOY.

A. Skrabal, *Zur Titerstellung des Kaliumpermanganats.* Vf. beantwortet die Ausführungen von CLASSEN (Z. f. anal. Ch. **42**. 516; C. **1903**. II. 964). Er will zugeben, dafs man unter Beobachtungen einer ganzen Reihe von Vorsichtsmafsregeln auch nach der Methode CLASSEN reines Eisen darstellen kann. Diese Vorsichts-

maßregeln müßte aber CLASSEN endgültig einmal feststellen und die Brauchbarkeit seines Eisens als Titersubstanz durch den analytischen Vergleich des Wirkungswertes mit demjenigen einer anderen bewährten Titersubstanz beweisen. Als Verunreinigung des MOHRschen Salzes kommt auch Zink in Betracht, sowie eine Verunreinigung nicht metallischen Charakters, über die Vf. noch berichten wird. (Z. f. anal. Ch. **42**. 741—44. Jan. 1904. [Okt. 1903.] Wien.) WOY.

Walter Feld, *Zur quantitativen Bestimmung von Sulfid und Haloid nebeneinander.* Die Methode von BILTZ (Z. f. anal. Ch. **42**. 159; C. **1903**. I. 1439) erfordert große Vorsicht beim Arbeiten u. versagt völlig, wenn neben Sulfid andere S-Verbb. zugegen sind. Vf. bedient sich seit Jahren folgender Methode mit gutem Erfolge. (Vgl. Die Chem. Ind. **21**. 372; C. **98**. II. 868 und J. f. Gasbel. **46**. 561; C. **1903**. II. 1398). Ist nur Sulfid u. Haloid vorhanden, so destilliert man H_2S mit Hilfe von haloidfreiem $MgSO_4$ im CO_2-Strome ab u. fängt in titrierter Jodlsg. auf. Im Dest.-Rückstande fällt man das Haloid als Silberverb. Oder man fällt Sulfid und Haloid zusammen durch überschüssige Silberlsg., füllt auf ein bestimmtes Vol., mißt den Überschuß an Silberlsg. zurück, bringt dann den Gesamt-Nd. in einen Destillierkolben und destilliert im CO_2-Strome mit HCl über Aluminiumspäne, wobei Ag_2S glatt in Ag und H_2S zerlegt wird. Ist auch Polysulfid oder Thiosulfid vorhanden, so führt man Polysulfidschwefel durch CNK in CNSK über u. bestimmt dieses. Den Gesamt-S des in Form von Sulfiden und niederen Oxydationsstufen vorhandenen Schwefels bestimmt man durch Dest. im CO_2-Strom mit HCl oder H_2SO_4 über Al und Auffangen des H_2S in Jodlsg. Zur Best. des Haloids kocht man eine besondere Menge mit haloidfreiem HgO, alkal. Fll. nach Zusatz von $MgSO_4$, saure nach Neutralisation mit MgO und bestimmt im Filtrate das Haloid als Silberverb. Sind Substanzen in der Lsg., die Kalomel bilden könnten, so ist die Behandlung mit HgO in der durch MgO alkal. gemachten Lsg. auszuführen. NH_3 wäre vorher abzudestillieren. (Z. f. anal. Ch. **42**. 708—11. Jan. Hönningen a. Rh.) WOY.

E. Klimenko, *Eine neue einfache Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der unterchlorigen Säure.* In saurer Lsg. setzt sich unterchlorige S. mit KJ nach der Gleichung um: $HClO + HCl + 2KJ = H_2O + 2KCl + J_2$. Ohne Zusatz von HCl wird dagegen nur 1 J ausgeschieden, das zweite dann erst auf Säurezusatz. Vf. denkt sich die Rk. folgendermaßen verlaufend:

$$6HClO + 7KJ = 6J + KJO_3 + 6KCl + 3H_2O,$$

auf Säurezusatz: $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$. Dieses Verhalten ermöglicht einen einfachen Nachweis von HClO auch bei Ggw. von freiem Chlor. Man titriert nach Zusatz von KJ mit Thiosulfat auf Farblosigkeit. Die nunmehr auf Säurezusatz neuerdings ausgeschiedene Jodmenge entspricht verdoppelt der vorhandenen Menge HClO. Der quantitative Verlauf der Rk. ist jedoch in gewissem Grade von der Konzentration der in Rk. tretenden Menge HClO u. KJ abhängig. Man verwende daher Lsgg., die 4—8 g KJ in 100 ccm W. enthalten. (Z. f. anal. Ch. **42**. 718—24. Jan. Odessa. Neu-russ. Univ.) WOY.

J. Milbauer, *Über die quantitative Bestimmung des Stickstoffs in Hydrazonen und Osazonen nach Kjeldahl.* Vf. bestätigt in vollem Umfange die Beobachtungen von DAKIN (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 848; C. **1902**. II. 477), daß Kaliumpersulfat die Aufschließbarkeit schwer zerlegbarer N-Substanzen bei dem Kjeldahlprozeß begünstigen, so daß Vf. z. B. in Carbazol und Pyridin N quantitativ bestimmen konnte. Auch in Hydrazonen und Osazonen läßt sich bei folgender Arbeitsweise der N-Gehalt gut bestimmen. 0,2—0,25 g Substanz werden in einem Kolben in

50 ccm W. gel., mit 3 g Zinkpulver versetzt, tropfenweise durch einen Glastrichter 50 ccm kons. H_2SO_4 zugegeben, auf einem Drahtnetz erwärmt, so daſs der Schaum nicht über $^1/_3$ des Kolbens steigt. Nach beendeter Reduktion wird mittels eines Glastrichters ein Tropfen Quecksilber zur h. Fl. hinzugefügt und weiter bis zur vollständigen Entfärbung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° C. werden endlich 2 g Kaliumpersulfat zugesetzt, noch etwa $^1/_2$ Stde. bis zur Klärung erhitzt u. dann nach Abkühlung, Zusatz von NaOH u. einigen Grammen Persulfat das gebildete NH_3 abdestilliert. (Z. f. anal. Ch. **42**. 725—32. Januar. Prag. Chem. Lab. d. böhm. techn. Hochschule.) WOY.

Léon Débourdeaux, *Modifikationen des Verfahrens zur Bestimmung der Salpetersäure nach der Methode von Pelouse-Fresenius.* Vf. empfiehlt folgende verbesserte Arbeitsweise. Benutzt wird der von FRESENIUS angegebene App., der noch einen Rückfluſskühler erhält. In den Kolben bringt man das Nitrat, verdrängt die Luft durch CO_2, führt durch das Gaseintrittsrohr mittels einer 100 ccm-Pipette die Eisenlsg. von bekanntem Titer ein und erhitzt sodann ansteigend in einem mäſsigen CO_2-Strom, bis Entfärbung eingetreten ist. Darauf entfernt man die Flamme, läſst unter Verstärkung des Gasstromes erkalten, wäscht die Röhren mit ausgekochtem W. aus u. titriert das im Kolben befindliche Ferrosalz mit $KMnO_4$-Lsg. zurück. Verwendet wird eine h. zu bereitende Ferrolsg. aus 150 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 500 ccm 66er H_2SO_4 und W. ad 2000 ccm und eine etwa 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. Die Nitratmenge soll mindestens 0,5 g betragen, es sei denn, daſs Ammoniumnitrat vorliegt, in welchem Fall dessen Gewicht 0,4—0,45 g nicht überschreiten darf. Ist das Nitrat in gel. Form vorhanden, so soll das Volumen der Lsg. 25 ccm nicht übersteigen; im anderen Fall ist durch Abdampfen zu konzentrieren oder gleichzeitig mit der Eisenlsg. $^1/_3$ des Volumens der Nitratlsg. an konz. H_2SO_4 zuzusetzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 1—3. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Léon Débourdeaux, *Über ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Salpetersäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1903**. II. 463.) Nachzutragen ist folgendes. Man übergieſst in einem Kolben mit Rückfluſskühler etwa 0,5 g Nitrat mit 50 ccm einer Lsg. aus 35—40 g kristallisierter Oxalsäure, 50 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, 120 ccm 66er H_2SO_4 und W. ad 1000 ccm, hängt den Kolben in ein k. Wasserbad, erhitzt letzteres zum Sieden und titriert nach Aufhören der Gasentw. die unzers. Oxalsäure mittels $KMnO_4$ zurück. Will man über freier Flamme erhitzen, so verd. man die Nitratlsg. auf 150—200 ccm und erhöht den $MnSO_4$- und H_2SO_4-Zusatz auf 5, bezw. 12%. — Ein mäſsiger Gehalt der Lsg. an K_2SO_4 oder $KHSO_4$ stört die Best. nicht, ebensowenig eine geringe Menge von Ammoniumsalzen, wie sie sich gewöhnlich im künstlichen Dünger findet, auch nicht eine solche von Chloriden, wie sie als Verunreinigung in den Nitraten enthalten ist. — In Ggw. von Vanadinsulfat verläuft die Rk. unter Entw. von NO nur dann quantitativ, wenn die Fl. 2—6 ccm H_2SO_4 und 150—525 mg Vanadinsulfat pro 100 ccm enthält und im Wasserbade langsam erhitzt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 3—6. 5/1.) DÜSTERBEHN.

E. Riegler, *Eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks.* NH_3 und dessen Salze geben mit überschüssiger Jodsäure in verd. A. unlösl. Ammoniumtrijodat, $(NH_4)H_2(JO_3)_3$, nach der Formel $NH_4Cl + CHJO_3 = (NH_4)H_2(JO_3)_3 + HCl$, das durch Hydrazinsulfat nach der Gleichung zers. wird: $2[(NH_4 \cdot H_2)(JO_3)_3] + 9N_2H_4H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 8H_2SO_4 + 6HJ + 18H_2O + 9N_2$. 1 ccm N bei 0° und 760 mm ist = 0,17 mg NH_3 oder 1 mg N = 0,1351 mg NH_3. Zur gasometr. Best. bringt man in einen ERLENMEYERschen Kolben von 75 ccm 5 ccm

einer 20%ig. Jodsäurelsg., fügt die Lsg. des Ammoniumsalzes oder freies NH_3 zu, deren Vol. aber nicht mehr als 10 ccm betragen und die höchstens 0,014 g NH_3 enthalten darf, und schliefslich 25 ccm A. von 95%, verschliefst, schwenkt und läfst 1 Stde. stehen. Dann filtriert man den Nd. durch ein 9 ccm-Filter, spült mit A. nach, wäscht gut aus, wozu 50 ccm A. genügen, drückt das Filter zwischen Filterpapier ab und bringt es in ein Nitrometer, in dessen Entwicklungsgefäfs man das Trijodat durch 50 ccm einer 2%igen Hydrazinsulfatlsg. zers. Oder man filtriert den Nd. durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht ebenso aus und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz. 1 g Ammoniumtrijodat = 0,0314 g NH_3. Die Methode ist jedoch bei Ggw. anderer Salze nicht anwendbar, weshalb in solchen Fällen das Ammoniumsalz mit KOH zu destillieren u. mit dem Destillat wie beschrieben zu verfahren ist. (Z. f. anal. Ch. **42**. 677—86. Januar.) Woy.

P. Nyssens, *Zur Analyse von Kohle in Gemischen mit Erde oder Gesteinstrümmern.* Bei Bohrungen auf Kohle wird diese vielfach aufs innigste mit den das Lager begleitenden Mineralien vermengt heraufgebracht. In diesem Falle benutzt Vf. eine Lsg. von Eisenoxydsulfat der D. 1,50, in der Kohle schwimmt, die sie begleitenden Mineralien aber niedersinken. Die abgeschöpfte, gewaschene und dann bei 100° getrocknete Kohle wird in der üblichen Weise untersucht. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 317—18. Aug.-Sept. 1903.) Woy.

H. Neubauer, *Die Bestimmung der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubstanzen.* Vf. bespricht zunächst eingehend, die den bisher zur Best. der Alkalien vorgeschlagenen Methoden anhaftenden Fehler und Übelstände. Zur Vermeidung derselben hat Vf. einen neuen Analysengang ausgearbeitet, der im wesentlichen darauf beruht, dafs eine gesättigte Calciumhydroxydlsg. P_2O_5, Fe_2O_3, Al_2O_3 völlig, MgO so gut wie vollständig ausscheidet, sich Kalk durch Oxalsäure fällen läfst und die Alkalien als Sulfate gut wägbar sind. Die Aufschliefsung der Substanz, die nicht fein zerkleinert zu sein braucht, erfolgt in Schottschen 500 ccm Rundkolben, welche vorher mit H_2SO_4 auszukochen sind. Für je 5 g Körner nimmt man 30 ccm, bei anderen Ernteprodd. 40 ccm HNO_3, D. 1,4, gibt bis zu 10 g Substanz 10 ccm konzentrierter H_2SO_4 zu, läfst das Säuregemisch etwa eine Stunde in der Kälte wirken, erhitzt dann erst vorsichtig, fügt, wenn die Farbe heller geworden ist, $^1/_2$ ccm konz. HNO_3 zu oder nach Bedarf gröfsere Mengen bis zur eingetretenen Entfärbung. Man verd. dann vorsichtig mit mindestens dem gleichen Vol. W., spült in eine Platinschale über, dampft über einem Pilzbrenner W. und H_2SO_4 ab, wobei man die Schale auf ein recht grofses Dreieck stellt. Man erhitzt schliefslich bis zur deutlichen Rotglut, bedeckt dann die Schale sofort, um ein Verspritzen der erhaltenden M. zu verhindern, löst mit durch HCl angesäuertem h. W., bringt zur Trockne, nimmt mit h. W. auf, spült in einen 125 ccm Mefskolben, fügt einen Tropfen Phenolphtaleïn und so viel Kalkmilch zu, dafs dieselbe zur Herst. einer gesättigten Calciumhydroxydlsg. auch nach dem Auffüllen ausreicht. Die Kalkmilch stellt man jedesmal frisch aus gut ausgewaschenem $CaCO_3$ dar. Für 5 g lufttrockene Pflanzensubstanz genügen 1,5 g $CaCO_3$. Man verd. bis zur Marke, mischt und filtriert nach halbstündigem Stehen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäfs. Ist der Kalkmilchzusatz genügend, so müssen sich die Fl. im Trichter und das Filtrat mit einer starken Calciumcarbonathaut überziehen, sonst ist eine unvollständige Magnesiumabscheidung zu befürchten. Ein aliquoter Teil des Filtrats, also z. B. 100 ccm wird weiter verarbeitet. Eine Korrektur für das Vol. des Nd. ist meist unnötig. Im Filtrat wird das Calcium mit Ammoniumoxalat ausgefällt, indem man zunächst einen Überschufs von Oxalsäure u. dann erst NH_3 zufügt. Die Oxalsäure gibt man aus einer Bürette als frisch hergestellte $^1/_2$-n. Lsg.

zu. Die bis zur Entfärbung des Phenolphtaleïns nötige Menge gibt zugleich einen Maſsstab, ob die Fl. CaO-gesättigt ist. Bei 20° C. lösen 100 ccm W. etwa 0,12 g CaO = 8,7 ccm $^1/_2$-n. Oxalsäure, Ggw. von Alkalisulfaten erhöht die Löslichkeit, so daſs bei Ggw. von 2 g K_2SO_4 + Na_2SO_4 14,6 ccm $^1/_2$-n. Oxalsäure verbraucht werden. Ist die Alkalinität des Filtrats wesentlich geringer, so muſs man zu dem etwas eingeengten Filtrat nochmals wenig Kalkmilch setzen, nach etwa $^1/_2$stünd. Stehen filtrieren und mit Kalkw. auswaschen. Nach Erreichung des Neutralitätspunktes gibt man noch 2—3 ccm Oxalsäure zu, erhitzt bis fast zum Sieden, setzt vorsichtig NH_3 zu, so daſs eben eine alkal. Rk. auftritt. Man läſst absitzen, filtriert durch ein kleines Filter in eine Platinschale u. wäscht mit schwach ammoniumoxalathaltigem W. aus, bis das Eiltrat keinen Rückstand mehr zeigt. Man verdampft nun das Filtrat in einer Platinschale zur Trockene und erhitzt langsam, bis die Ammoniumsalze verflüchtigt sind, und die dann bedeckte Schale deutlich glüht. Die völlig weiſse Salzm. läſst man bedeckt erkalten und bringt sie mit etwas h. W. wieder in Lsg. Man muſs dabei berücksichtigen, daſs sich Kaliumsulfat nicht besonders leicht u. schnell löst. Die Lsg. ist fast stets völlig klar, höchstens durch SiO_2-Spuren schwach getrübt. Man prüft ihre Rk. mit Lakmuspapier, bei alkal. Rk. säuert man mit H_2SO_4 an, gibt etwas NH_3 zu, wobei keine Trübung erfolgen darf, verdampft nochmals, trocknet und glüht, zers. Disulfate durch Einwerfen erbsengroſser Stücke unverwitterten Ammoniumcarbonats, läſst bedeckt im Exsikkator abkühlen und wägt schnell. Vom Gewichte des Alkalisulfats zieht man 0,5 mg für $MgSO_4$ ab. Man bestimmt jetzt das Kali nach Vfs. Methode (Z. f. anal. Ch. **39**. 485; C. **1900**. II. 990). Zur Sicherheit prüft man die ersten Anteile des Filtrats vom reduzierten Platin durch Zusatz von NH_3 und Ammoniumoxalat auf Calcium. Vorhandener Kalk wäre zu bestimmen und als $CaSO_4$ in Abzug zu bringen. Die Faktoren sind Pt × 0,88952 = K_2SO_4, Pt × 0,48108 = K_2O, Na_2SO_4 × 0,43683 = Na_2O, Pt × 0,39946 = K_2, Na_2SO_4 × 0,32428 = Na_2. Wären gröſsere Mengen $MgSO_4$ den Alkalisulfaten beigemischt, so wäre die Magnesia im alkoh. Filtrat vom Kaliumplatinchlorid zu bestimmen. Kämen chloridhaltige Salzlsgg. zur Unters., so sind die Chloride durch H_2SO_4 zu zersetzen. (Z. f. anal. Ch. **43**. 14—36. Januar. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) Woy.

Alfred Coehn u. **Wilhelm Kettembeil**, *Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle.* Nach der NERNSTschen Formel $\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$ hängt das Entladungspotential eines Metalls sowohl von der Ionenkonzentration, als von der Lösungstension desselben ab. Jene kann durch Komplexbildung, diese dadurch geändert werden, daſs man den Partialdruck des Metalls in der Kathode, z. B. durch Amalgambildung, herabsetzt. DAVY u. BERZELIUS haben sich dieses Mittels zur Abscheidung von Alkali- und Erdalkalimetallen bedient. Die Vff. wollen erforschen, ob man mit seiner Hilfe elektrolytisch die Leichtmetalle und Erdalkalimetalle trennen und bestimmen kann. Ein orientierender Vers. mit Ba und Mg machte es wahrscheinlich, daſs beide durch fraktionierte Elektrolyse getrennt werden können. Nach Erledigung dieser Frage elektrolysierten Vff. gesättigte Lsgg. von Chloriden des Ba, Sr, Ca mit bestimmter, aber variierter Spannung und stellten bei jedem Vers. die Stromausbeute fest. So lernten sie die Spannung kennen, bei welcher die verschiedenen Metalle eine merkliche Stromausbeute gaben, d. h. die Abscheidungsgeschwindigkeit die Zersetzungsgeschwindigkeit der Amalgame durch W. überwog. Die Spannung wurde gegen eine Kalomelelektrode gemessen bei der Temperatur von 15—18°. Aus der graphischen Darst. ist ersichtlich, daſs die Ausbeuten mit den Spannungen zuerst sehr stark ansteigen und dann verhältnismäſsig kleiner werden. In der graphischen Zusammenstellung von Spannung

und Stromstärke erhält man den Punkt der beginnenden Amalgambildung als Unstetigkeitsstelle. Als Differenzen für den Eintritt der Amalgambildung bei den drei Metallen aus gesättigten Lsgg. erscheinen die Werte: Ba : Sr = 0,2, Sr : Ca = 0,25, Ba : Ca = 0,45 Volt. Berücksichtigt man aber, daſs die Konzentrationen der gesättigten Lsgg. der drei Salze sehr verschieden sind, so ist der Unterschied für gleich konz. noch gröſser, u. der gegebene Spielraum zur Herabsetzung der Ionenkonzentration um neun Zehnerpotenzen hinreichend. Es wurde nun zuerst versucht, aus Ba-Sr-Gemisch alles Ba herauszuelektrolysieren, ohne daſs Sr abgeschieden wurde. Der Vers. führte zu dem erwarteten positiven Resultate selbst in dem Falle, daſs Ba in groſsem Überschuſs vorhanden war. Gleich günstig erwies sich die Methode für die Trennung von Sr und Ca, so daſs man mit Sicherheit darauf rechnen kann, Ba und Ca in derselben Weise zu trennen. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 198—212. 18/1. 1904. [10/11. 1903.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

N. Schoorl, *Tonanalyse.* Um den Gehalt eines *Tons* an Al_2O_3 (bezw. an basischem Al-Silikat) zu erfahren, verfährt man zweckmäſsig wie folgt. Ungefähr 1 g des zu untersuchenden, fein zerriebenen Tonmusters wird bei 110° getrocknet und mit 10 ccm verd. H_2SO_4 (1 Vol. kons. H_2SO_4 + 5 Vol. W.) in ein Einschmelzrohr gebracht; nachdem man zur Verjagung der etwa vorhandenen CO_2 ca. $^1/_4$ Stde. im Wasserbade erhitzt hat, wird das Rohr zugeschmolzen und 6 Stdn. auf 220° erhitzt. Man versetzt das mit ca. 40 ccm W. verd. Reaktionsprod bis zur Gelbfärbung mit Bromwasser, läſst einige Stdn. stehen, erhitzt zum Sd., filtriert, bringt den aus SiO_2, unangegriffenen Silikaten und Humusstoffen bestehenden Rückstand in einen Pt-Tiegel, glüht u. wägt; von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat wird zwecks Ermittlung seines Fe-Gehalts ein aliquoter Teil (25 ccm) mit Bromwasser oxydiert und mit KJ u. Na-Thiosulfat titriert, ein anderer Teil (50 ccm) bei Siedehitze mit 1 Tropfen Lakmus und NH_3 bis zum Eintritt alkal. Rk. versetzt u. der aus Al_2O_3 und Fe_2O_3 bestehende Nd. abfiltriert, geglüht und gewogen. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 26—30. 9/1. Amsterdam. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

G. Urbain u. **H. Lacombe**, *Über die Anwendung des Wismuts als Trennungsmittel in der Reihe der seltenen Erden.* (Forts. von S. 52.) Vff. konstatierten, daſs sich bei dem l. c. geschilderten Verf. zur Trennung der Gadolinium- und Samariumgruppe das Bi genau zwischen das Gadolinium und Europium schiebt. Das Europium ist demnach als das erste Glied der Yttererden aufzufassen. — Eine neue Art der Trennung, die ebenfalls durch den Isomorphismus der Wismutmagnesiumdoppelnitrate und der Doppelnitrate des Mg und der seltenen Erden ermöglicht wird, beruht auf folgendem Prinzip. Wenn eine Reihe von isomorphen Salzen nicht kristallisierbare Mutterlaugen liefert, so wird die Menge der von dieser Mutterlauge zurückgehaltenen, kristallisationsfähigen Salze von der M. der dieselben begleitenden nicht kristallisierbaren Salze abhängen. Umgekehrt, wenn eine groſse M. in Ggw. geringer Mengen in reinem Zustande nicht kristallisierender Salze kristallisiert, wird eine beträchtliche Menge der letzteren, und zwar der am leichtesten l., mitkristallisieren. So enthalten z. B. die nicht kristallisierbaren Mutterlaugen der Magnesiumdoppelnitrate stets eine gewisse Menge Gadolinium. Setzt man nun dieser Mutterlauge eine dem Magnesiumnitrat gleiche Menge Bi zu, so kristallisiert das Gadolinium mit letzterem aus. Auf diese Weise läſst sich das Gadolinium auch von den rohen Yttererden trennen. Die spätere methodische Fraktionierung der gadoliniumhaltigen Wismutnitrate in der Reihenfolge, wie sie erhalten werden, ermöglicht die Trennung der Cererden von den Yttererden. Ferner gestattet die Unlöslichkeit der Magnesiumdoppelnitrate der dem Samarium vorausgehenden seltenen Erden in der Lsg. des Wismutdoppelnitrats die Trennung dieser

Erden von der ziemlich löslichen Samarerde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 84—85. [11/1.*].) DÜSTERBEHN.

Léon Débourdeaux, *Titrierung der Manganoxyde.* Die Titrierung der Manganoxyde erforderte bisher 2 getrennte Bestst., die des von ihnen entwickelten Chlors und die der zur Chlorentw. nötigen HCl. Beide Bestst. lassen sich nun mit einer einzigen Probe ausführen, wenn man die Zers. der Oxalsäure durch die höheren Manganoxyde in Ggw. von verd. H_2SO_4 zu Grunde legt. Die für die industrielle Darst. des Chlors und die neue Wertbest. der Manganoxyde in Betracht kommenden Rkk. sind die folgenden:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$
$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + Cl_2 + 3H_2O,$$
$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + Cl_2 + 4H_2O,$$
$$MnO_2 + C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 4H_2O,$$
$$Mn_2O_3 + C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2CO_2 + 5H_2O,$$
$$Mn_3O_4 + C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O + 3H_2SO_4 = 3MnSO_4 + 2CO_2 + 6H_2O.$$

1 Mol. zers. Oxalsäure entspricht also 1 Mol. entwickeltem Chlor. Man übergießt in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 0,75—1 g des Manganoxyds mit 50 ccm einer Lsg. aus 35—40 g kristallisierter Oxalsäure, 120 ccm 66er H_2SO_4 und W. ad 1000 ccm u. erhitzt so lange zum gelinden Sieden, bis das Manganoxyd gel. ist (etwa 45 Minuten). Hierauf verd. man den Kolbeninhalt und andererseits 50 ccm der ursprünglichen Oxalsäurelsg. je auf 200 ccm und bestimmt durch eine etwa 1,5%ige, gegen Oxalsäure eingestellte $KMnO_4$-Lsg. in je 150 ccm der beiden Lsgg. die in diesen enthaltene Oxalsäure und aus der Differenz den Chlorwert des Oxyds.

Zur Best. des Salzsäurewertes des Manganoxyds — die zur Sättigung des Oxyds und zur B. des Chlors nötige HCl entspricht der Summe der gebundenen H_2SO_4 und zers. Oxalsäure — titriert man in den letzten 50 ccm der beiden Lsgg. mittels NH_3-Lsg. in Ggw. von Fluorescein die Summe der freien Oxalsäure und Schwefelsäure. Die Differenz liefert die Summe der zers. Oxal- und gebundenen Schwefelsäure und damit die zur Chlordarst. nötige HCl-Menge. — Die im vorst. Referat angegebene Mn-haltige Oxalsäurelsg. kann ebenfalls zu der obigen Best. verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 88—89. [11/1.*].) DÜSTERBEHN.

G. v. Knorre, *Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen.* Entgegen den Erfahrungen des Vfs. haben DITTRICH u. HASSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1423; C. **1903**. I. 1375) behauptet, man könne Mangan durch Persulfat quantitativ von Ca, Mg, Zn, Cd, Ni, Al, Cu und Cr trennen. Vf. kann auch nach Anstellung neuer Versuchsreihen unter genauer Innehaltung der von beiden Autoren angegebenen Fällungsbedingungen eine scharfe Trennung des Mn von den anderen Metallen nicht erzielen. Eine Ausnahme macht allein Cr, was schon SALINGER gefunden hat. Vf. hält diese Trennung beider Metalle zugleich für die bequemste und genaueste der für Mn u. Cr bekannten Trennungsmethoden. (Z. f. anal. Ch. **43**. 1—14. Jan. 1904. [Sept. 1903.] Charlottenburg.) WOY.

E. Rupp, *Über die titrimetrische Verwertbarkeit der Superoxydfällungen von Blei, Wismut und Mangan.* Die durch alkal. H_2O_2 erhaltenen Ndd. von Bi, Pb, Mn bezeichnet JANNASCH als Peroxyde oder Peroxydhydrat. Der mattgelbe Bi-Nd. macht beim Kochen in saurer Lsg. mit KJ aus diesem keine Spur Jod frei, ist also nur Wismutoxydhydrat, BiO·OH. Der gelbbraune Pb-Nd. ergab Titrationswerte, die einem Gehalte von 17—38% PbO_2 entsprachen, bei Anwendung sehr

gröfser H_2O_2-Mengen aber nur 12—5% PbO_2, so dafs eine Zers. der zuerst in gröfserer Menge gebildeten PbO_2 durch H_2O_2 vor sich zu gehen scheint. Bei Mn, das vollständig durch H_2O_2 ausgefällt wird, zeigte der Nd. 84,5—90% MnO_2 ohne Konstanz, so dafs die Ansichten von CARNOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **107**. 997), es bilde sich ein Nd. der konstanten Zus. $5MnO_2 \cdot MnO$ mit 83,33% MnO_2, und von BARLOW (Chem. News **53**. 41), man erhalte quantitativ MnO_2, unrichtig sind. Bei gröfserer H_2O_2-Zugabe konnte der MnO_2-Gehalt des Nd. auf 38% heruntergedrückt werden. Auch bei Verwendung von Natriumhypochlorit, natronalkal. Bromlsg., Brom in schwach essigsaurer Lsg. und Kaliumpersulfat in kalialkal. Lsg. als Oxydationsmittel gelang es bei Bi, Pb, Mn nicht, zu Ndd. konstanten Superoxydgehaltes zu kommen. Hieran scheint der saure Charakter der Peroxydhydrate schuld zu sein, so dafs sich z. B. beim Pb Bleiplumbate bilden. Bei Mn bildet sich offenbar durch Persulfat in alkal. Lsg. Permanganat. Wo dagegen Fällung in saurer Lsg. möglich ist, geben die Fällungen gute Titrationswerte. (Z. f. anal. Ch. **42**. 732—35. Jan.) WOY.

Adolf Jolles, *Über eine schnelle und exakte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harn.* Vfs. Methode (Z. f. anal. Ch. **39**. 230; C. **1900**. II. 66) ist von SCHUMACHER u. JUNG (Z. f. anal. Ch. **41**. 461; C. **1902**. II. 1159) für unzuverlässig erklärt worden. Hiergegen behauptet Vf. auf das entschiedenste, dafs bei Verwendung des vergoldeten Platinwellbleches von HERAEUS-Hanau die Amalgamation stets eine ganz vollständige ist. (Z. f. anal. Ch. **42**. 716—18. Jan. Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. und Dr. AD. JOLLES. Wien.) WOY.

E. Kuklin, *Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl und im Ferrowolfram.* Diese erste titrimetrische Methode beruht darauf, dafs Metawolframsäure, die bei Einw. von SS. auf Wolframate bei Ggw. von H_3PO_4 entsteht, durch überschüssiges Zn bis zu WO_2 reduziert wird, u. dafs dieses mit $KMnO_4$ zu WO_3 aufoxydiert werden kann: $5WO_2 + Mn_2O_7 = 5WO_3 + 2MnO$. Zur W-Best. im Stahl löst man 2 g desselben in einem Gemisch von gleichen Teilen H_2SO_4 (D. 1,84) u. H_3PO_4 (D. 1,7) und der dreifachen Wassermenge, setzt zeitweilig je 3 ccm $KMnO_4$-Lsg. hinzu, dafs die Rosafärbung immer bestehen bleibt, erwärmt und bringt die erkaltete Lsg. in einen Mefskolben. Die Hälfte davon versetzt man mit etwa 200 ccm H_2SO_4 (1 : 3) u. 40 g Zinkspänen, erhitzt, bis die Lsg. eine Färbung wie Portwein angenommen hat, und läfst im CO_2-Strom erkalten. Nach dem Erkalten, bezw. nach dem Abfiltrieren des Zn titriert man mit $KMnO_4$ bis zur Rosafärbung. Man bestimmt auf diese Weise, wieviel Eisen und Wolframoxyd zusammen von dem Oxydationsmittel verbrauchen. In der anderen Hälfte bestimmt man nach REINHARDT oder mit Zinnchlorür und Jod, wieviel $KMnO_4$ für Eisen verbraucht wird, und erhält aus der Differenz die vom Wolfram verbrauchte Menge. Der Eisentiter mit 2,0754 multipliziert gibt den Wolframtiter. Oder man kann auch auf Wolframsäure direkt einstellen, in diesem Falle mufs man aber zur Wolframsäurelsg. eine Eisenlsg. bekannten Gehalts zusetzen. — Bei der Eisenbestimmung nach REINHARDT macht das Erkennen des Endpunktes Schwierigkeiten; dies läfst sich vermeiden, wenn man Zinnchlorürlsg. bekannten Gehaltes benutzt, wodurch der Zusatz eines Überschusses umgangen wird. Zur Wolframbestimmung im Ferrowolfram trägt man 0,5 g fein zerriebenes Ferrowolfram in einen Platintiegel ein, in welchem bei niederer Temperatur Ammoniumnitrat geschmolzen wurde. Durch starkes Erhitzen zerlegt man die Nitrate u. schmilzt die Oxyde mit Kaliumnatriumcarbonat. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in W., behandelt sie mit dem oben angegebenen Säuregemisch und titriert mit $KMnO_4$. Man kann auch das Ferrowolfram mit entwässertem Natriumbisulfat im Platintiegel schmelzen. Die Schmelzung

dauert nur 20—30 Min. Tiegel und Schmelze bringt man in ein Becherglas mit W., erhitzt ¼ Stde., setzt Natriumcarbonatlsg. hinzu, behandelt das entstandene Natriumwolframat mit dem Säuregemisch und titriert wie oben. (Stahl u. Eisen **24**. 27. 1/1. Zisswa.) ROTH-Breslau.

H. Carmichael, *Zur Trennung von Gold, Silber und Platin.* Vf. hatte eine Reihe von Goldsanden (sog. black sands) zu untersuchen. Die Abscheidung der Osmium-Iridiumgruppe hat keine Schwierigkeit, wenn wenig Silber vorhanden war. Das aus dem Bleikönig verbleibende Korn wurde ausgewalzt, mit H_2SO_4 wachsender Konzentration ausgekocht, schliefslich mit HNO_3 und Königswasser behandelt. Die Os-Ir-Gruppe blieb zurück, höchstens mit etwas AgCl verunreinigt, das durch NH_3 herausgelöst werden konnte. Dagegen ist die Trennung von Au, Pt und Ag schwierig. Bei Serienverss. zeigte es sich, dafs auf 100 mg Au nur Mengen bis 7 mg Pt bei 400—500 mg Ag durch HNO_3 von 32° Bé. aus dem ausgewalzten Korn glatt entfernbar sind. Es scheinen Massenwirkungen mit eine Rolle zu spielen. Während 14 mg Pt aus 200 mg Au bei 800 mg Ag nicht entfernbar waren, sondern 0,3 mg Pt im Golde verblieben, war dieselbe Menge Pt aus 300 mg Au + 900 mg Ag glatt herausziehbar. Das Ag läfst sich durch konz. H_2SO_4 niemals vollständig entfernen, auch bei weiterem Auskochen mit konz. HNO_3 verblieben 0,3 mg Ag beim Pt und Au. Auch die Trennung von Ag und Pt durch H_2SO_4 und HNO_3 bei Anwesenheit von Au gelang nicht zur Zufriedenheit. Die Abscheidung des Pt als Kaliumplatinchlorid aus Legierungen der 3 Edelmetalle wird dadurch fast unmöglich, dafs bei der zur Fällung nötigen Verdünnung sich Gold durch freiwillige Zers. des Goldsalzes mit ausscheidet. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1324—25. 31/12. [18/11.*] 1903. Toronto. Canada.) WOY.

Camille Matignon, *Farbenreaktionen der Vanadinsäure und des Äthenols.* Eine Vanadinsäurelsg. wird durch Tannin, Gallus- und Pyrogallussäure blau gefärbt; beim Erwärmen verblassen diese Färbungen, um beim Erkalten der Fl. wieder scharf hervorzutreten. Resorcin, Hydrochinon, Guajakol und Phloroglucin geben diese Rk. nicht, Brenzkatechin erzeugt eine bedeutend schwächere blauviolette Farbe. Eine beträchtliche Verschärfung des Vanadinnachweises durch Pyrogallussäure kann durch einen Zusatz von vinylalkoholhaltigem Ä. erzielt werden. Die Ggw. von Vanadinsäure gibt sich im letzteren Fall durch eine rosa bis rotbraune Färbung zu erkennen. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei einem V_2O_5-Gehalt von $^1/_{10}$ mg pro Liter, bei Verwendung von 0,5 ccm dieser Lsg. also bei $^1/_{20000}$ mg V_2O_5. Einen vinylalkoholhaltigen Ä. erhält man durch Behandeln von Ä. mit Ozon und Stehenlassen desselben während einiger Zeit. Ozonisiertes Terpentinöl, Formaldehyd und Acetaldehyd können den Vinylalkohol nicht ersetzen. $FeCl_3$ und Chromate müssen zuvor entfernt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 82—84. [11/1.*].) DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Eine Reaktion des Kryogenins.* Das Kryogenin ist *m-Benzylamidosemicarbazid*, $CO \cdot NH_2 \cdot NH \cdot NH(C_6H_4CONH_2)$. Bei Einw. von Formaldehyd (als Formalin) auf die alkoh. Lsg. dieser Verb. in Ggw. von HCl wird das Kryogenin völlig als weifses Pulver ausgefällt, wenn man zu der Masse W. hinzufügt. Die neue Verb. ist wl. in A., Ä., Chlf., unl. in W. und schm. bei 205° unter Verfärbung; CS_2 scheint darauf besonders einzuwirken. — Die Verss., mittels dieser Rk. das Kryogenin im Harn von Kranken, die das Präparat eingenommen haben, zu bestimmen, sind noch nicht abgeschlossen. Man kann sich zum qualitativen Nachweise des Kryogenins am besten des $CuSO_4$ oder der FEHLINGschen Lsg. bedienen, welche in der Kälte bei Ggw. von Kryogenin sich grün färbt und beim Kochen reduziert wird. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 593—94. 15/12. 1903.) PROSKAUER.

Josef Demant, *Ein Beitrag zu den Versuchen mit dem Lohnsteinschen Gärungssaccharimeter.* Vergleichende Prüfungen mit Lagg. von reinem Traubenzucker in diesem App. und der FEHLINGschen Lag. ergaben, daſs im erwähnten Saccharimeter (Berl. klin. Wchschr. **35**. 866; Allgem. Med. Centralztg. **1899**, Nr. 11; Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 334; **11**. 101; C. **98**. II. 991; **1900**. II. 62; **1901**. I. 207. 799) der gesamte, in einer untersuchten Fl. vorhandene Zucker zur Vergärung gelangt, daſs aber die Anwendung ganz frischer Hefe und mindestens ein Zeitraum von 24 Stdn. dazu erforderlich ist, wenn die Verss. bei 20° vorgenommen werden. Bei niedrigerer Temperatur verläuft die Gärung langsamer. Die mit dem LOHNSTEINschen App. gewonnenen Werte stimmen fast vollkommen mit den nach der FEHLINGschen Methode durch Titration erhaltenen überein. Vf. wünscht nur einige kleinere Abänderungen technischer Art an dem App., um denselben handlicher zu machen. (Wien. med. Wchschr. **1903**. Nr. 47. Chem. Lab. von Prof. PŘÍBRAM. Czernowitz. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Jesserich, *Die Prüfung der Kakaowaren auf Zucker.* Bei der Best. des Zuckers in Kakaowaren nach der steueramtlichen Vorschrift ist es unmöglich, aus dem halben Normalgewicht Schokolade mit der vorgeschriebenen Flüssigkeitsmenge den gesamten Zucker auszulaugen. Diese Methode muſs zu wenig Zucker ergeben. An einigen Beispielen zeigt Vf., daſs hierbei bis 3% zu wenig Zucker gefunden werden. Entfettet man die Schokolade zuvor durch PAe., so erhält man richtige Werte. Vf. teilt 6 Analysen ausführlich mit, weil ihm bei ihnen von der Behörde apodiktisch erklärt worden ist, er habe falsch gearbeitet, während nur die amtlich vorgeschriebene Methode, was jeder Chemiker a priori wissen konnte, falsch war. (Z. f. öffentl. Ch. **9**. 452—54. 15/12. [29/9.*] 1903. Berlin. Vortrag auf der 8. Hauptvers. des Verbandes selbst. öffentl. Chemiker Deutschlands in Hannover.) WOY.

M. Popp, *Untersuchungen über die Gottlieb-Rösesche Fettbestimmung.* Das GOTTLIEB-RÖSEsche Verf. ist von vielen Seiten, so von WEIBULL, KÜHN, HESSE warm empfohlen, auch von SIEGFELD günstig beurteilt worden. Bei der von HESSE für Rahmunters. vorgeschlagenen Änderung des Verf. genügt, wie Vf. zeigt, ein zweimaliges Ausschütteln, um alles Fett herauszuziehen. An der Originalvorschrift von GOTTLIEB erscheinen dem Vf. noch 2 Punkte aufklärungsbedürftig, der Einfluſs des Stehenlassens und derjenige der NH_3-Konzentration auf die Fettausbeute. Statt der vorgeschriebenen 6 Stunden genügt einstündiges Stehen vollkommen zur möglichsten Trennung der Schichten. Konzentrationen des NH_3 von 0,980—0,910 = 4,8—25% NH_3 gaben das gleiche richtige Ergebnis.

Vf. benutzt das GOTTLIEB-RÖSEsche Verf. nunmehr in folgender Ausgestaltung. Von Vollmilch, Magermilch oder Buttermilch pipettiert man 10 ccm in einen bis auf halbe Kubikzentimeter genau graduierten Cylinder von etwa 100 ccm Inhalt, spült die Pipette event. mit NH_3 nach, versetzt nacheinander mit 1 ccm NH_3 der gerade vorrätigen Konzentration, 10 ccm A., 25 ccm Ä., und 25 ccm bis 60° vollkommen flüchtigen PAe. und schüttelt die Milch damit nach jedem Zusatz durch. Nach dem letzten Durchschütteln läſst man die Probe ungefähr eine Stunde stehen, zieht dann die Ä.-PAe.-Fettlsg. mittels eines Hebers ab, wobei 1,5 ccm der Fettlsg. im Cylinder zurückgelassen werden, spült das am und im Heberrohr sitzen gebliebene Fett mit Ä. in das Wägekölbchen, destilliert den Ä. u. PAe. ab, trocknet u. wägt das Fett wie üblich. Die gefundene Fettmenge gibt, mit zehn multipliziert, direkt die Gewichtsprozente an. Bei Rahm wägt man 3—5 g in den GOTTLIEBschen Cylinder ein, ergänzt mit W. zu 10 ccm, verfährt sonst wie oben. Nach etwa einer Stunde wird die Fettlsg. möglichst vollständig abgesogen, das Heberrohr abgespült, das Milchserum mit 50 ccm des von früheren Beetst. abdestillierten Ä.-PAe.-Ge-

misches abermals durchgeschüttelt und die äth. Fl. nach einer halben Stunde abgehebert, worauf die Fettlsg. wie gewöhnlich weiter verarbeitet wird. Auch in Fällen, wo andere Methoden vollkommen versagen, gibt dieses Verf. sichere Resultate. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 6—12. 1/1. Hameln. Milchwirtsch. Institut.) Woy.

Adolf Jolles, *Eine empfindliche Probe zum Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn.* Vf. hat seine Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. **27**. 83; C. **99**. I. 1001) wie folgt verbessert: 100 ccm Harn werden in einem Reagensglase mit 2—3 ccm Chlf. u. 1 ccm 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. kräftig geschüttelt, das Gemenge in einem Centrifugierröhrchen ausgeschleudert, die über dem Nd. befindliche Fl. abgegossen, mit dest. W. aufgefüllt u. nochmals geschleudert, diese Operation bei stark gefärbten Harnen event. wiederholt. Dann schüttelt man den Nd. mit 5 ccm A., gibt 2—3 Tropfen der folgenden Jodlsg. zu u. filtriert. 0,63 g Jod und 0,75 g $HgCl_2$ werden für sich in je 125 ccm A. gel., beide Lsgg. vereinigt und das Gemisch mit 250 ccm konz. HCl versetzt. Bei Ggw. der geringsten Spuren von Gallenfarbstoff zeigt die Fl. nach einigem Stehen die charakteristische grüne Färbung. Kurzes Einstellen der Lsg. nach Jodzugabe in ein w. Wasserbad beschleunigt die Rk. Die Rk. wird weder von Indican, noch von Hämoglobin (Methämoglobin) beeinflufst. (Z. f. anal. Ch. **42**. 713—16. Jan. Chem. mikr. Lab. von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles. Wien.) Woy.

E. Schulze, *Über Methoden, die zur Darstellung organischer Basen aus Pflanzensäften und Pflanzenextrakten verwendbar sind.* Zur Ergänzung früherer Angaben über die Isolierung N-haltiger organischer Basen (Landw. Vers.-Stat. **46**. 27) gibt Vf. eine genaue Schilderung des Untersuchungsganges, wenn es sich neben dem Nachweis der häufiger vorkommenden Basen, wie Cholin und Betain, auch um den der Hexonbasen und einiger anderer N-Verbb. handelt. Aus den durch Bleiessig, bezw. Gerbsäure und Bleiessig gereinigten Pflanzensäften fällt man die Basen durch Phosphorwolframsäure, zerlegt den Nd. durch Verreiben mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ und k. W., entfernt eventuell vorhandenes NH_3 durch Rühren oder Durchleiten von Luft ohne Anwendung von Wärme, neutralisiert das von BaO durch CO_2 befreite Filtrat mit HNO_3, dampft auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen ein, ohne die Rk. alkal. werden zu lassen, und fällt die Fl. mit $AgNO_3$. Den Nd., der auch eventuell vorhandene Nukleïnbasen (Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Adenin) enthält, filtriert man ab u. scheidet im Filtrat nach Kossel u. Kutscher (Ztschr. f. physiol. Ch. **31**. 170; C. **1901**. I. 123) durch Zusatz von mehr $AgNO_3$ und von Barytwasser *Histidin* und dann *Arginin* als Ag-Verbb. ab, die dann weiter gereinigt werden können. Das mit HCl neutralisierte Filtrat befreit man von K_2O und BaO durch Eindunsten und successiven Zusatz von Weinsäure und H_2SO_4, fällt mit Phosphorwolframsäure, zerlegt den Nd. wieder mit $Ba(OH)_2$ und dunstet die von BaO befreite Lsg. im Exsikkator ein. Den Rückstand zieht man mit h. absolutem A. aus, wobei *Lysin* ungel. bleibt und durch Behandlung mit Methylalkohol u. Überführung in das Pt-Doppelsalz isoliert werden kann (das sich ähnlich verhaltende *Ornithin*, das bis jetzt in Pflanzensäften nicht gefunden ist, würde bei dem Lysin bleiben und von ihm eventuell durch fraktionierte Kristallisation der Pt-Salze zu trennen sein). Durch h. absoluten A. werden u. a. gel. *Cholin*, *Betain*, *Trigonellin*, *Stachydrin* und *Guanidin*. Aus der Lsg. kann man die ersten 4 Basen durch langsame Kristallisation mittels alkoh. $HgCl_2$-Lsg. als Hg-Doppelsalze abscheiden. Im Filtrat hiervon würde sich das in k. W. ll. Guanidin finden, das als Nitrat isoliert werden kann. Die aus h. W. umkristallisierten Hg-Doppelsalze zerlegt man mit H_2S, trocknet das Filtrat am besten im Vakuum über Natronkalk ein und behandelt mit k. absolutem A. Die in Lsg. gehenden Chlorhydrate des Cholins und Stachydrins und die ungel. bleibenden Chlorhydrate des Betains und

Trigonellins lassen sich, soweit bekannt, nur durch fraktionierte Kristallisation trennen. (Landw. Vers.-Stat. **59**. 344—54. Zürich. Agrik.-Chem. Lab. des Polytechnikums.) MACH.

C. Kippenberger u. **L. von Jakubowski**, *Vergleichende Untersuchungen über die Methode zur Isolierung der Alkaloide in gerichtlich-chemischen Fällen.* Vff. haben menschliche Leichenteile, hauptsächlich Magenstücke, Dünn- u. Dickdarm nach den verschiedenen Aufarbeitungsverff. ausgezogen und vergleichsweise geprüft, welches Verf. die reinsten Auszugsrückstände lieferte. Der Auszug von 4,5 kg mit Weinsäure enthaltendem 92,5%ig. A. wurde durch PAe. entfettet, auf etwa 300 g eingedampft. 60 g dieser Fl. wurden nach KIPPENBERGER mit 30 g Glycerin, 15 g Tannin u. 10 g W. bei 38° 10 Minuten lang belassen u. das Filtrat der erkalteten Fl. mit Chlf. ausgeschüttelt. Es lösten sich 2,2 mg, die in angesäuertes W. nicht übergingen, so daſs in der wss. Fl. mit den üblichen Alkaloidreagenzien ein Nd. nicht eintrat. Die ebenso nach KIPPENBERGER behandelte Extraktionsfl. gab mit Bleiacetatlsg. ein farbloses Filtrat, das nach Entfernung des Bleies durch H_2SO_4 mit Jodjodkalium, Sublimat oder Phosphormolybdänsäure keinerlei Abscheidung ergab. Bei Reinigung der Extraktionsfl. nach STAS-OTTO wurden schlieſslich Ausschüttelungen aus sauren oder alkal. Lsgg. erhalten, die mit den genannten Reagenzien starke Trübungen bis deutliche Ndd. ergaben. Die HILGER-KÜSTERsche Gipsmethode versagte vollständig, da das Extraktionsmittel die nach Vorschrift zur Trockne gebrachte Gipsmasse überhaupt nicht vollständig zu extrahieren vermag, es sei denn, daſs man den Gips vor der Extraktion anhydrisiert, was ohne Verlust an flüchtigen Substanzen und ohne Zers. organischen Materials nicht möglich ist. Die Dialyse der Extraktionsfl. gab stark reagierende Dialysate. Auch bei direkter Anwendung des KIPPENBERGERschen Extraktionsverf. (1,5 kg Leichenteile mit 500 g w. Glycerin, 100 g Tannin enthaltend) zeigte sich dieses dem DRAGENDORFFschen und STAS-OTTOschen Verf. hinsichtlich der Reinheit der Auszugsrückstände wesentlich überlegen. An brucinhaltigen Lsgg. wurde festgestellt, daſs die Bleiacetatbehandlung durch Entfernbarkeit der Gerbsäure Vorteile gewährt, aber gleichzeitig infolge teilweiser Mitausfällung von Alkaloiden eine mehrmals wiederholte Extraktion der Ndd. mit dem Extraktionsmittel zur Folge haben müſste. Man wird mithin die Methode von KIPPENBERGER in der ihr vom Autor gegebenen Form einstweilen belassen müssen. Sie eignet sich hauptsächlich in Fällen, in denen Fll. ohne Anwendung von Wärme zu reinigen sind, z. B. Magenausspülungen, Ggw. von Atropin, Hyoscyamin, Aconitin oder zur Reinigung der Rückstände der anderen Extraktionsmethoden. (Z. f. anal. Ch. **42**. 696—707. Jan.) WOY.

Ed. Nihoul, *Über die Aufnahme von Nichttannin durch die Haut, sowie über den Einfluſs der Berührungsdauer und die Natur der gerbenden Substanz.* (Forts. von Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 213; C. **1903**. II. 971.) Die von Tannin befreiten Auszüge von Eiche, Fichte u. Sumach wurden unter Konservierung durch Thymol 14 Tage, ein Teil noch weitere 50 Tage lang bei Luftzutritt stehen gelassen, darauf nochmals der Gerbstoffanalyse unterworfen. Nach dieser Zeit hatte der Eichenauszug einen flockigen, hellen, der Fichtenauszug einen bräunlichen, dichten, der Sumachauszug einen hellen Nd. ausgeschieden, der vor der weiteren Analyse abfiltriert wurde. Bei den ersten beiden war fast die Hälfte des Nichttannins, bei Sumach etwa $^1/_3$ unl. geworden, und scheint unter dem Einfluſs der Luft in eine durch Haut festhaltbare Substanz übergegangen zu sein. Aber weder Eisensalze, noch Gelatine gaben mit den Umwandlungsprodd. eine Gerbstoffrk. Möglicherweise beruhen hierauf die hohen Ausbeuten der Tonnengerberei. Man erinnere sich, daſs gewisse Bestandteile im Nichttannin, wie Dextrin, Gallussäure,

unter den bei der Gerbstoffanalyse innegehaltenen Bedingungen sehr stark von Hautpulver festgehalten wurden. Von je 0,2671 g in 50 ccm wurden bei Dextrin 7,26%, bei Gallussäure 93,95% absorbiert, bei einem Gemische beider das arithmetische Mittel 50,74%. Hierdurch wird eine gelegentliche Bemerkung von LIEBIG, nach CHEVREUL und PELLETIER verhielte sich ein Gemisch von Gallussäure und Dextrin wie Gelatine, während jedes für sich diese Eigenschaft nicht habe, richtig gestellt.

Vf. schließt aus seinen Verss., daß die Eigenschaft des Nichttannins, teilweise durch Hautpulver aufgenommen zu werden, den Wert der vereinbarten internationalen Gerbstoffanalyse illusorisch macht, da das Ergebnis der Analyse mit der praktischen Ausbeute nicht übereinstimmen wird. Sie hat deshalb für alle Betriebskontrollen keinen Wert. Für diese genüge die amerikanische sogen. Shakemethode oder die von SCHROEDER; daß sich die Aufnahme von Nichttannin durch die Haut verschieden schnell vollzieht, verdient besondere Berücksichtigung. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 241—49. Juli [April] 1903. Lüttich. Chem.-techn. Lab. d. Univ.) WOY.

Ed. Nihoul und **L. Van de Putte**, *Der Einfluß der in natürlichen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate auf die Ausziehbarkeit der Gerbstoffe.* (Forts. von Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **16**. 384; C. **1903**. I. 366.) NIHOUL hatte bei Ggw. von Erdalkalimetallen in dem zur Extraktion von Gerbstoffen benutzten W. eine Verminderung der Ausbeute festgestellt. Demgegenüber hat PAESSLER erklärt, die geringere Ausbeute würde nicht durch Erdalkalisalz verursacht. Über die Größe der Ausbeuteverminderung durch Dicarbonate von Ca und Mg hat NIHOUL in der eingangs erwähnten Arbeit Mitteilung gemacht. Nunmehr wird gezeigt, daß Chloride u. Sulfate von Ca und Mg einen noch schädlicheren Einfluß ausüben als die Dicarbonate, der sich aber bei den einzelnen Gerbstoffmaterialien verschieden stark geltend macht. Eine Reinigung des W. durch Umsetzung mit Soda u. Ausfällung von Ca und Mg wäre unnütz, da auch NaCl u. Na_2SO_4 ähnliche Wirkung haben, bei Fichte sogar noch stärker wirken. Man muß daher auf Verwendung eines möglichst salzarmen W. bedacht sein, z. B. Regenw. Da die Salzwirkung mit dem Molekulargewicht deutlich proportional ansteigt, so dürfte es sich hierbei um Dissociationserscheinungen handeln. Auch die Beobachtung, daß man freie H_2SO_4 im Leder finden kann, ohne daß freie S. irgendwie zur Verwendung gekommen wäre, deutet auf Spaltung der im W. eingeführten Sulfate hin. Ein umfangreiches analytisches Material unterstützt die Ausführungen der Vff. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 298—316. Aug.-Sept. 344—65. Okt. [Juni] 1903. Lüttich.) WOY.

H. Herzfeld, *Über Untersuchung von Terpentinöl.* Terpentinöl wird in neuerer Zeit vielfach verfälscht. Vf. hat als Fälschungsmittel beobachtet Mineralöl, Bzl., Kienöl; Harzöl war nur wahrscheinlich, jedoch nicht sicher nachzuweisen. Eine D. unter 0,865 macht das Terpentinöl stets verdächtig. Als Vorprüfung ist die Beobachtung der Refraktion ausgezeichnet brauchbar. Im ZEISSschen Butterrefraktometer zeigt Terpentinöl bei 15° im allgemeinen 68—72°, selten bis 75°. Destilliert man die Probe und prüft die einzelnen Fraktionen, so lassen sich selbst kleine Beimengungen nachweisen, da bei reinem Terpentinöl die Refraktion der einzelnen Fraktionen wenig voneinander und von der des ursprünglichen Öls abweicht. Bei der Dest. hat sich der MARKWALDsche Aufsatz vorzüglich bewährt. Weitere Anhaltspunkte geben Prüfung des Geruches, der Löslichkeit in 90%igem A., eines Verdunstungsrückstandes. An Stelle der BURTONschen Methode, Behandlung mit HNO_3, ist zur Abscheidung von Mineralöl Behandlung von 1 Tl. Terpentinöl mit 4 Tln. konz. H_2SO_4 vorzuziehen. Man läßt 10 ccm Terpentinöl hierbei langsam

unter mäfsiger Kühlung in 40 ccm H_2SO_4 eintropfen. Nach 10—12 Stdn. scheiden sich 8—9% des angewandten Terpentinöls ab. Man läfst jetzt die untere dunkelbraune Schicht ablaufen und schüttelt die obere mit 3—4 ccm rauchender H_2SO_4. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich nun noch 0,1—0,2 ccm ab. Mineralöl wird hierbei kaum angegriffen und verrät sich durch das vermehrte Volumen der abgeschiedenen Schicht.

Auch Bzl. ist in der konz. H_2SO_4 unl. Würden dann mit rauchender H_2SO_4 mehr als 0,9 ccm gel., so entspricht diese gröfsere Menge dem im Terpentinöl enthaltenen Bzl. Kienöl verrät sich durch seinen Geruch oder durch die schnelle B. einer gelbbraunen Schicht auf Kaliumhydrat. Harzöl läfst sich kaum mit Sicherheit nachweisen. Die Angabe, dafs ein mit Harzöl verfälschtes Terpentinöl sich mit schwefliger S. grünlich färben soll, konnte Vf. selbst bei 10% Zusatz nicht bestätigen. Selbst stark verfälschte Terpentinöle erfüllen meist noch die steueramtlich für Terpentinöl als Branntweindenaturierungsmittel vorgeschriebenen Bedingungen, die daher einer Änderung bedürftig sind. (Z. f. öffentl. Ch. **9**. 454—57. 15/12. [29/9.*] 1903. Berlin. Vortrag auf der 8. Hauptversammlung des Verbandes selbst. öffentl. Chemiker Deutschlands in Hannover.) Woy.

Richard Firbas, *Zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Senföles.* Vf. kritisiert die zur Best. des äth. Senföles bisher vorgeschlagenen Methoden. Das von K. Dieterich modifizierte E. Dieterichsche Verf. — das ausgefällte Ag_2S wird vor dem Trocknen mit A. und Ä. gewaschen — gibt nach den Erfahrungen des Vfs. die relativ höchsten Werte und ist bei seiner Einfachheit in der Ausführung sehr zu empfehlen. Zweckmäfsig verbindet man dieses Verf. mit dem des D. A. B. IV, indem das nach dem letzteren Verf. abgeschiedene Ag_2S gewogen und im Filtrate zur Kontrolle das überschüssige $AgNO_3$ titriert wird. Bei dem Verf. des D. A. B. IV wird eine vollständige Zerlegung der Thiosinamin-Silberverb. innerhalb 24 Stunden in der Kälte nicht völlig erreicht; durch Erwärmen werden die Werte erhöht, und zwar proportional der Dauer der Erwärmung. Durch Erhitzen im Druckfläschchen bis auf 100° erhält man in kurzer Zeit die relativ höchsten Resultate. (Pharm. Post **37**. 33—36. 17/1.) Düsterbehn.

E. Arntz, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf.* Nach Vf. haben die den gleichen Gegenstand behandelnden Unterss. von Puchner (Landw. Vers.-Stat. **46**. 221 u. **55**. 317; C. **1901**. II. 373) zu unrichtigen Schlufsfolgerungen geführt. Der von Puchner verworfene Tryllersche Trockenschrank zeigt, wie eine vergleichende Prüfung mit einem einfachen Trockenschrank ergab, innerhalb seines Trockenraumes viel geringere Temperaturschwankungen als dieser. Der Schrank hat sich im Gegenteil gut bewährt und ist besonders da, wo zahlreiche Wasserbestst. auszuführen sind, zu empfehlen. Obwohl es zur Best. des hygroskopisch gebundenen W. im Torf kein exaktes Verf. gibt, da schon gelindes Trocknen Veränderungen hervorruft, die nicht als einfaches Abgeben hygroskopischen W. gedeutet werden können, hat Vf. mit Hochmoortorf verschiedener Tiefe vergleichende Wasserbestst. nach verschiedenen Methoden ausgeführt, aus denen hervorgeht, dafs durch keine der benutzten Methoden ein absolut vollständiges Trocknen erreicht wird. Für die meisten, besonders für agrikulturchemische Zwecke zur Beurteilung des Kulturwertes von Moorböden genügt die gewöhnliche Trocknung bei 105—110°. Beim Erkalten der Proben in Gläschen mit eingeschliffenen Stopfen (nach Puchner) findet man einen etwa $^1/_2$% höheren Gewichtsverlust, als beim Erkalten in nur mit Uhrschälchen bedeckten Gläsern. Sind für besondere Zwecke genauere Bestst. erwünscht, so kann man entweder nach Mitscherlich (Landw. Jahrbb. **31**. 577; C. **1902**. II. 761) im Vakuumexsikkator über P_2O_5 bei 100° trocknen oder nach der vom Vf.

angewandten Methode verfahren, bei denen die Substanz in 22 cm langen und 1 cm weiten Filtrierröhrchen mit Asbestpfropfen bei 105—110° 2½—3 Stunden unter Überleiten eines langsamen, getrockneten Luft- oder H-Stromes bei einem Druck von 20—30 mm getrocknet wurden. Diese 3 Methoden geben gut übereinstimmende Zahlen, die um so weniger von den nach einfachem Trocknen bei 105—110° erhaltenen abweichen, je unzersetzter der Torf ist. Da das Trocknen im Luft- oder im H-Strom zu fast genau gleichen Zahlen führt, ist anzunehmen, dafs die Oxydation der Moorsubstanz beim Trocknen höchstens eine sehr unbedeutende Rolle spielt. (Landw. Vers.-Stat. **59**. 411—24. Bremen. Moor-Vers.-Stat.) MACH.

Technische Chemie.

Oscar Guttmann, *Fortschritte in der Herstellung von Schwefelsäure und ihre Aussichten.* Vf. bespricht die bisherige Ausbeute des Kontaktverf. und dessen Aussichten. Er stellt eine ausführliche Berechnung an, wie hoch sich die Herstellungskosten der H_2SO_4 vergleichsweise nach diesem u. dem alten Kammerverf. belaufen. In dem sich entspinnenden Kampfe braucht das letztere nicht notwendig zu unterliegen, wenn nur die Fabrikanten sich alle Verbesserungen des Kammerprozesses zu Nutze machen. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1331—36. 31/12. [9/12.*] 1903. London.) WOY.

Ch. Brandt, *Gewinnung von Salpetersäure durch Umwandlung des atmosphärischen Stickstoffs.* Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. des Problems, den atmosphärischen Stickstoff durch Einwirkung elektrischer Entladungen in NO und N_2O_5 umzuwandeln. Am Niagara könnten 100 kg Salpetersäure zur Zeit schon mit Fr. 4,75 Unkosten hergestellt werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 517 bis 522. Dezbr. 1903.) WOY.

M. Gary, *Hochofenschlacke und Portlandzement.* Auf Veranlassung des Vereins Deutscher Portlantzementfabrikanten unternahm Vf. Unterss. über die Wirkungsweise von Hochofenschlacke als Bestandteil von Portlandzement, besonders dahingehend, inwieweit der Hochofenschlacke durch Glühen die Eigenschaften eines „kalkarmen Zementes" verliehen werden können. Die Verss. ergaben, dafs die Eigenschaften der untersuchten Schlacken — als Bindemittel betrachtet — durch Glühen nicht verbessert, sondern verschlechtert wurden. Selbst die beste der geprüften Schlacken zeigte eine geringere Erhärtungsfähigkeit, als man vom kalkärmsten Portlandzement verlangen mufs. Hochofenschlacke, die zu Mörtel oder Beton als Zusatz verwendet werden soll, ist zweckmäfsig erst bei der Mörtelbereitung dem Mörtel oder Beton beizumischen, wie dies auf dem Bauplatze auch geschehen kann. Mit der gleichzeitigen Mischung von Zement, Schlacke und Sand kurz vor der Mörtelbereitung, also so etwa, wie man auf dem Bauplatze verfahren wird, liefsen sich um 20% höhere Festigkeiten erzielen, als bei vorheriger inniger Mischung von Schlackenmehl u. Portlandzement. Die Festigkeiten der Mischungen der Bindemittel mit Schlacke nehmen schnell ab, wenn man das Gemisch längere Zeit lagern läfst. Es ist daher direkt zu empfehlen, wenn man Mischungen mit Hochofenschlacke verwenden will u. kann, sie erst unmittelbar vor dem Gebrauch auf dem Bauplatze anzufertigen. Der unvermischte Portlandzement zeigte eine Zunahme der Zugfestigkeit bis zu etwa 6 Wochen Lagerung, der Druckfestigkeit bis zu etwa 1 Woche. Während die Raumgewichte der Körper aus 1 Zement + 3 Normalsand fast dieselben blieben, wie lange auch der Zement zur Herst. der Körper gelagert haben mag, nahmen die Raumgewichte der Körper aus den

Schlackenmischungen mit längerem Lagern der Mischung ganz beträchtlich ab. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 159—69. 27/1. 1904. [1903.].) ROTH-Breslau.

Otto Mohr, *Gärungsgewerbe.* Bericht über die Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe in den letzten 3 Jahren. (Z. f. angew. Ch. **17**. 10—17. 1/1. und 49—51. 8/1.) WOY.

Licinio Sabattini, *Einige Untersuchungen über aufgekochte Weine von Montefeltro.* Die Arbeit ist mehr önotechnischen Inhalts. Über die Zweckmäfsigkeit des Aufkochens des Mostes sind bekanntlich die Ansichten geteilt. Vf. kommt auf Grund umfangreicherer Studien zu dem Schlufs, dafs ein verständiges Aufkochen ökonomisch und rationell ist, u. dafs man die damit erreichbaren Erfolge schwierig auf andere Weise bei schlechten Weinjahrgängen erreichen kann. (Staz. sperim. agrar. ital. **36**. 717—42. [Mai 1903.] Pisa.) ROTH-Breslau.

J. Grossmann, *Die Fabrikation der Cyanide.* Vf. gibt einen Überblick über die Lage des Weltmarktes für Cyanide. Der durch den südafrikanischen Krieg bedingte Ausfall im Verbrauch lastet noch schwer auf dem Markte. Die Herst. der Ausgangsmaterialien für die Cyanidfabrikation ist weit über den Bedarf so steigerungsfähig, dafs die synthetische Herst. von Cyaniden vorerst gar keine Aussichten hat. Von grofser Bedeutung ist aber die Reinigung der Cyanide von den unvermeidlichen Nebenbestandteilen wie Sulfocyaniden, Ferrocyaniden, Sulfiden, Carbonaten. Ein Weg hierzu wäre über die Ferrocyanide gegeben, die sich leicht in gröfster Reinheit darstellen lassen. Schon SCHEELE hat die Zers. des Ferrocyankaliums durch SS. studiert. ERLENMEYER fand, dafs der Rückstand der Dest. durch Lauge nach der Formel $K_2Fe_2(CN)_6 + 2KOH = K_4Fe(CN)_6 + 2Fe(OH)$ wieder in Ferrocyankalium umgewandelt werden könne. Vf. fand jedoch, dafs diese Umsetzung nur dann quantitativ verläuft, wenn man gleichzeitig Luft in die M. einläfst. Vf. gründet hierauf eine neue Methode der Herst. ganz reiner Cyanide, die auf den Umsetzungen beruht:

$$2Na_4Fe(CN)_6 + (3 + x)H_2SO_4 = 6HCN + Na_2Fe_2(CN)_6 + 3Na_2SO_4 + xH_2SO_4;$$
$$3Na_2Fe_2(CN)_6 + 6NaOH + yO = 3Na_4Fe(CN)_6 + Fe_2O(3 + y) + 3H_2O;$$
$$NaOH + HCN = NaCN + H_2O.$$

Die Dest. des HCN wird in geschlossenen Gefäfsen unter Minderdruck vorgenommen. Das erhaltene Na_2SO_4 kann weiter zu einer Verbilligung führen nach der Gleichung: $2HCN + Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 = NaCN + CaSO_4 + 2H_2O$. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1327—29. 31/12. [7/12.*] 1903.) WOY.

A. und **L. Lumière** und **Seyewetz**, *Der Ersatz von Alkalien durch Ketone und Aldehyde in photographischen Entwicklern.* Vff. widersprechen mit Entschiedenheit den Behauptungen von LÖBEL (S. 326). LÖBEL scheint Formosulfit des Handels benutzt zu haben, ohne sich durch eine Gehaltsbestimmung überzeugt zu haben, dafs in ihm 3% Trioxymethylen enthalten waren. Das Handelsprod. enthält KBr. Man mufs sich Formosulfit durch Mischung genau ermittelter Mengen Trioxymethylen und Sulfit herstellen ohne Zusatz eines Bromalkalis, das die Entw. bekanntlich verzögert. Bei Vergleichsverss. mufs man ferner die Temperatur genau beachten. Vff. können nur bezüglich des Hydrochinons aus eigener Erfahrung sprechen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **6**. 529—30. Dezbr. 1903. Lyon.) WOY.

Carl Otto Weber, *Schwefel in Kautschukwaren.* MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 547; C. **1903**. II. 1103) hat nachgewiesen, dafs sich Schwefel

schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam oxydiert. Vf. weist auf die Wichtigkeit hin, die dieses Verhalten des Schwefels für die Fabrikation von Kautschukwaren hat. Der schädigende Einfluſs der in geringer Menge vorhandenen H_2SO_4 wird auch dann nicht paralysiert, wenn den Gummimischungen alkal. Mittel zugesetzt werden, weil die Mischung mit dem Schwefel keine genügend innige ist. Um Schwefel zu erhalten, der beim Lagern unbegrenzt lange seine neutrale, bezw. alkal. Rk. behält, empfiehlt Vf., denselben mit 3—4% Ätzkalk in einer Rolltrommel zu samtweichem, unfühlbarem Pulver zu vermahlen. (Gummi-Zeitung. Dresden 18. 343. 22/1.) ALEXANDER.

G. W. Mc. Kee, *Über die ökonomische Beschickung der Wassergasgeneratoren mit Dampf.* Die zur B. von Wassergas nach der Formel $C + H_2O = CO + H_2$ nötige Menge Dampf muſs ihrem Vol. nach der Hälfte des zu bildenden Wassergases entsprechen. Unzersetzt durchgehender Dampf ist nutzlos erzeugt, verbraucht unnötige Hitze, gibt überflüssiges Kondensw. u. kann schlieſslich zu einer B. von CO_2 nach der Formel $H_2O + CO = CO_2 + H_2$ führen. Die Ausbeute läſst sich, wie längere Zeit durchgeführte Verss. erwiesen haben, erheblich steigern, wenn man den Dampf nicht gleichmäſsig zutreten läſst, sondern nach der 4. Minute bei 8 Minten Arbeitszeit auf die Hälfte stellt oder noch besser die Dampfzugabe in 3 Abschnitte zerlegt, in denen die eintretende Dampfmenge um je $^1/_3$ verkleinert wird. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1325—27. 31/12. [18/12.*] Toronto-Canada.) WOY.

Frz. Schmidt, *Quebracho colorado.* Vf. bespricht das V. und die Wachstumsweise des Quebrachobaumes, Loxopterygium Lorentzii Gr., die Art seiner Nutzung nebst einer Statistik der Hamburger Seeeinfuhr von Quebrachoholz. (Z. f. öffentl. Ch. **9**. 471—78. 31/12. [29/9.*] 1903. Hamburg. Vortrag auf der 8. Hauptversammlung des Verbandes selbst. öffentl. Chemiker Deutschlands in Hannover.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8k. Nr. 143964 vom 15/11. 1901. [5/2. 1904].

Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mülhouse, Mülhausen i. E., *Verfahren zum Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen.* Lsgg. von Schwefelfarbstoffen in Schwefelalkali sind zum Zeugdruck nicht verwendbar, da das letztere die kupfernen Druckwalzen angreift; da die in Mischung mit Schwefel aus der schwefelalkal. Lsg. ausgefällten Farbstoffe beim Anteigen mit Ätzalkali ebenfalls wieder schwefelalkalihaltig werden, so ist auch dieser Weg nicht gangbar. Befreit man sie durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel, so sind sie wieder zum Druck mit Alkali nicht geeignet! Wohl aber lassen sie sich zum Zeugdruck verwenden, wenn man den freien Schwefelfarbstoff mit fein verteiltem Schwefel und Alkalicarbonat gemischt, event. unter Zusatz von Thiosulfat und Schwermetallcarbonaten mit Verdickungsmitteln aufdruckt und durch Dämpfen befestigt.

Kl. 12a. Nr. 147734 vom 30/5. 1902. [6/2. 1904].

Alfred Kunow, Berlin, *Verfahren zur fraktionierten Destillation mit Rückführung des im Dephlegmator kondensierten Produkts.* Um bei der fraktionierten Dest. mit Rückführung des im Dephlegmator kondensierten Prod. in den Blasenaufsatz (auf

die Blase aufgesetzte Kolonne) die verschiedenen Fraktionen nacheinander ohne grundsätzliche Änderung der Wärmezufuhr zu der Blase und zu der die Kondensation bewirkenden Flüssigkeit des Dephlegmators zu gewinnen, wird die Begegnungsstelle zwischen Kondensat u. den durch den Blasenaufsatz ziehenden Dämpfen in der Art verändert, dafs, je niedriger der Kp. der zu gewinnenden Fraktion, desto höher die Einführungsstelle des Kondensats in den Blasenaufsatz gelegt wird. Dabei kann eine und dieselbe Rücklaufleitung des Dephlegmators an eine Mehrzahl (oder sämtliche) von Kammern des Blasenaufsatzes (Kolonne) angeschlossen werden.

Kl. 12i. Nr. 148044 vom 25/1. 1901. [4/2. 1904].

Poul La Cour, Askov bei Vejen (Jütland), *Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam.* Bei dieser Vorrichtung ist immer hinter jeder mit Quecksilberkathode arbeitenden Zerlegungszelle eine Auswaschzelle für das in ersterer gebildete Alkaliamalgam angeordnet. Das Amalgam wird mittels des als Kathode dienenden, durch sämtliche (Zerlegungs- und Auswaschzellen) zirkulierenden Quecksilbers von jeder Zerlegungszelle in die benachbarte Auswaschzelle transportiert. In diesen aufserhalb des Zersetzungsstromkreises vorgesehenen Auslaugezellen ist unten dicht über dem Amalgam ein Drahtnetz ausgespannt, das die obenstehende Lauge derart abtrennt, dafs diese erst nach u. nach, sobald als die unterhalb des Netzes befindliche Lauge abgeleitet wird, ruhig u. gleichmäfsig auf das Amalgam heruntersinkt. Das Ableiten der Lange wird hierbei selbsttätig unter dem Einflufs ihres allmählich zunehmenden spezifischen Gewichts vorgenommen. Unter diesen Bedingungen wird das Amalgam gleichmäfsig ausgewaschen, so dafs vollständig reines Quecksilber gebildet wird und als solches in die nächste Zerlegungszelle übertritt.

Kl. 12i. Nr. 148784 vom 10/8. 1902. [30/1. 1904].

Basler chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd.* Wie bekannt, wird Natriumsuperoxyd durch Erhitzen mit Natrium reduziert. Wird aber vollständig trockenes Natriumsuperoxyd mit einer äquivalenten Menge von blankem Natrium unter Luftabschlufs erhitzt, so mufs man lange und sehr hoch erhitzen, bevor eine Umsetzung stattfindet. Die Gefäfse werden dabei stark angegriffen, und das resultierende Natriumoxyd ist immer natriumsuperoxyd- u. natriumhaltig, auch ist es, z. B. bei Benutzung von Eisengefäfsen, stets mit Eisen verunreinigt. Ein Zusatz von wenigen Prozenten Ätzalkali zu dem Gemisch von Natriumsuperoxyd und Natrium erleichtert nun die B. von Natriumoxyd in ganz auffallender Weise, indem die Rk. nämlich viel rascher und bei niederer Temperatur vor sich geht; infolgedessen bleiben die App. intakt, und das Natriumoxyd wird leicht rein (nur mit wenig Ätzalkali vermischt) erhalten. Ein kleiner Zusatz von Ätzalkali beeinflufst die Rk. zwischen Natrium und Natriumsuperoxyd in der nämlichen Weise, wie Spuren von Feuchtigkeit die Rk. zwischen vielen Elementen u. Verbb., z. B. zwischen Natrium und den Halogenen, beeinflussen. (Bekanntlich kann man Natrium in trockenem Chlorgas schmelzen, ohne dafs eine Rk. stattfindet, wogegen im feuchten Chlorgas Natrium sich von selbst entzündet.)

Kl. 12q. Nr. 148703 vom 26/6. 1902. [4/2. 1904].

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg (Baden), *Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol.* Bisher ist die Trennung dieser beiden in dem rohen m-Kresol des Handels enthaltenen Isomeren dadurch bewirkt worden, dafs man das m-Rohkresol mit konz. Schwefelsäure behandelte und aus dem erhaltenen Gemisch der gebildeten Sulfosäuren entweder die p-Kresolsulfosäure als solche, bezw. als Natriumsalz ausschied oder das m-Kresol unmittelbar durch überhitzten

Wasserdampf abdestillierte (vgl. C. **1903**. I. 111 und 1197). Diese Verff. erfordern daher im besonderen einen nicht unbeträchtlichen Verbrauch an Schwefelsäure, auch liefern sie keine technisch genügend reinen Prodd., bezw. Ausbeuten. Diese Übelstände werden nun vermieden, wenn man das rohe m-Kresol mit event. pyrosulfathaltigem *Natriumbisulfat* bei etwa 100—110° behandelt, um eine teilweise, d. h. nur eine Sulfurierung der m-Kresols zu bewirken. Es hat sich nämlich gezeigt, daſs, wenn man reines m-Kresol mit etwa 4 Gewichtsteilen von frisch geschmolzenem und sodann feinst gepulvertem Natriumbisulfat mischt und auf etwa 100° erwärmt, in kurzer Zeit Bildung von m-kresolsulfosaurem Natrium eintritt, indem die anfangs breiige M. blättrig kristallinisch erstarrt. Eine Mischung von reinem p-Kresol mit Natriumbisulfat zeigt dagegen auch nach längerem Erhitzen unter denselben Bedingungen keine Veränderung; eine solche tritt erst ein, wenn man die Temperatur z. B. auf etwa 160—180° erhöht, bei welcher auch das p-Kresol völlig in das entsprechende sulfosaure Salz übergeführt wird. Zur Trennung des beim Behandeln des Rohkresols mit Bisulfat erhaltenen Reaktionsgemisches fügt man W. zu demselben, wobei sich das gebildete m-kresolsulfosaure Natrium nebst dem überschüssigen Bisulfat auflöst, während das unangegriffen gebliebene, nur noch wenig m-Kresol enthaltende p-Kresol sich als Ölschicht abscheidet und abgehoben werden kann. Aus der Salzlsg. kristallisiert beim Erkalten das *m-kresolsulfosaure Natrium* in schönen, groſsen, perlmutterglänzenden Blättern aus u. kann durch Abfiltrieren gewonnen werden. Will man aus dem für die Herst. von Nitroderivaten oder dergleichen meist unmittelbar verwendbaren Natriumsalz das freie m-Kresol gewinnen, so spaltet man dieses Salz bei Ggw. von Schwefelsäure oder Natriumbisulfat durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf. Im ersteren Fall, d. h. bei Ggw. freier Schwefelsäure, liegt die Spaltungstemperatur bei etwa 130 bis 140°, während im zweiten Fall bei alleiniger Anwesenheit von Bisulfat zur Spaltung eine Temperatur von 180° erforderlich ist.

Kl. 12q. Nr. 148749 vom 25/11. 1902. [4/2. 1904].

The Clayton Aniline Co. limited, Clayton-Manchester, *Verfahren zur Darstellung von p-Nitranilin*. Die Darst. von p-Nitranilin in quantitativer Ausbeute u. vorzüglicher Reinheit geschieht durch Erhitzen von *p-Nitrochlorbenzol* mit einem Überschuſs von *Ammoniak* auf Temperaturen von etwa 130—180° C., wobei die Temperatur um so niedriger sein kann, je gröſser der Überschuſs von Ammoniak ist.

Kl. 12q. Nr. 148760 vom 1/2. 1903. [5/2. 1904].

Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Monomethyldiamidodiarylmethan-ω-sulfosäuren*. Bei Einw. von Formaldehyd auf schwefligsaure Lsgg. aromatischer Amine und deren Substitutionsderivaten mit unbesetzten Para- oder Orthostellen entstehen anfänglich auch die den gemäſs Pat. 105862 (vergl. C. **1900**. I. 493) und den franz. Pat. 274473 u. 289482 erhaltenen Kondensationsprodukten entsprechenden, nicht diazotierbaren freien Sulfosäuren $R—NHCH_2SO_3H$, doch gehen diese letzteren, wie sich jetzt gezeigt hat, sei es nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur oder rasch beim Aufwärmen unter Zusammentritt je zweier Moleküle und Abgabe von schwefliger S., in neue diazotierbare Verbb. über, die sich als ω-Sulfosäuren von Monomethyldiamidodiarylmethanen erweisen. Danach besteht das Verf. darin, daſs man auf aromatische Amine u. deren Substitutionsprodukte mit freien Ortho- oder Parastellen schweflige S. u. Formaldehyd in beliebiger Reihenfolge einwirken läſst, u. zwar unter Erwärmen auf 70—90° oder unter mehrtägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur. So entsteht z. B. aus *Anilin*, *Formaldehyd* u. schwefliger S. die Mono-

methyl-p-diaminodiphenylmethan-ω-sulfosäure, $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H\end{matrix}$. Die neuen Verbb. scheiden sich meist schon während der Rk. in Form weifser, swl., mikrokristallinischer Ndd. aus, die auffallend wirklichen Aminosulfosäuren gleichen. Wie diese lösen sie sich leicht in verd. Alkalien, werden aus diesen Lsgg. durch schwaches Ansäuern wieder gefällt, lassen sich in normaler Weise diazotieren und liefern mit β-Naphthol oder α-Naphtylamin gekuppelt alkalilösliche Farbstoffe. Von wirklichen Sulfosäuren unterscheiden sich die neuen Verbb. aber dadurch, dafs schon ein Aufkochen ihrer ammoniakalischen oder sodaalkalischen Lsgg. genügt, um ihren Zerfall in Diaminodiarylmethane, Formaldehyd und Alkalisulfit herbeizuführen. Die gleiche Unbeständigkeit, besonders gegen SS., zeigen auch die oben erwähnten Farbstoffe, die ungemein leicht unter Abspaltung von schwefliger S. ihre Alkalilöslichkeit einbüfsen.

Die oben erwähnte *Monomethyl-p-diaminodiphenylmethan-ω-sulfosäure* bildet ein in k. W. fast unl., in sd. W. unter teilweiser Zers. wl., weifses Pulver, F. 168° unter Aufschäumung, gänzlich l. in konz., teilweise l. in verd. Salzsäure, auf Zusatz von Nitrit eine ll., gut kombinierbare Diazoverb. bildend. In 20%ig. Ammoniak l. sich die S. u. erstarrt zu einem Brei silberglänzender Nadeln des in W. sll. Ammoniaksalzes. Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure Lsg. unter stürmischer SO_2-Entw. — *Monomethyl-p-diaminodichlordiphenylmethan-ω-sulfosäure.* Aus *o-Chloranilin, Schwefeldioxyd* und *Formaldehyd* bildet sich zunächst ein w. Nd. der noch am Stickstoff substituierten Verb. $C_6H_4ClNH\cdot CH_2SO_3H$, die beim Anwärmen in die Methansulfosäure übergeht, die der vorigen sehr ähnlich, nur dafs das Am-Salz sich wegen gröfserer Löslichkeit nicht ausscheidet. F. 168—169°.

Monomethyl-p-diaminodi-m-tolylmethan-ω-sulfosäure, aus *o-Toluidin*, Salzsäure, Bisulfit, Formaldehyd, in W. kaum l. Pulver, F. 172°, leicht diazotierbar, sll. Ammoniaksalz. *Monomethyl-p-diamino-o-ditolylmethan-ω-sulfosäure*, aus *m-Toluidin*, SO_2 u. Formaldehyd, F. 178—180°, Ammoniumsalz etwas weniger l. *Monomethyl-o-diamino-m-ditolylmethan-ω-sulfosäure* aus *p-Toluidin*, wie vorige, F. 159—160°, ll. in Ammoniak. *Monomethyl-p-diaminodixylmethan-ω-sulfosäure*, aus *p-Xylidin*, F. 170°, ihr Ammoniumsalz ist schwerer l. als die Ammoniumsalze der vorigen Sulfosäuren. — *Monomethyldiaminodinaphtylmethan-ω-sulfosäure*, aus α-Naphtylamin, kristallinisch, F. 193—195°, ll. in Ammoniak, aus alkal. Lsg. durch SS. in voluminösen gelben Flocken, die auf Nitritzusatz eine grünlichgelbe, in W. wl. Diazoverb. ergeben.

Kl. 12q. Nr. 148874 vom 14/10. 1902. [5/2. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 141893 vom 13/4. 1902; vgl. C. **1903**. I. 1325.)

Rudolf Lesser, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten aromatischer Amine aus den entsprechenden Phtalimiden.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs man zur Umsetzung mit aromatischen Basen an Stelle der im Hauptpatent benutzten nitrierten substituierten Phtalimide die entsprechenden nitrierten *Phtalaminsäuren* verwendet. Es ist dies insofern von Bedeutung, als die Nitrophtalaminsäuren sich stets bei gewöhnlichem Drucke spalten lassen, während z. B. das technisch wichtigste Nitrophtalimid, das Nitrophtalanil, im Autoklaven mit Anilin erhitzt werden mufs, um p-Nitranilin zu liefern. Bei der Nitrophtalanilsäure genügt Erhitzen mit Anilin im offenen Gefäfs, bezw. am Rückflufskühler. Die Umsetzungsprodd. sind bei den *Nitrophtalaminsäuren* dieselben wie bei den entsprechenden Nitrophtalimiden, indem die zu erwartenden Phtalaminsäuren so unbeständig sind, dafs sie im Moment des Entstehens bereits unter Wasserabspaltung in die zugehörigen Phtalimide übergehen. Die Nitrophtalaminsäuren können nach zwei Methoden aus Phtalimiden gewonnen werden: 1. durch Überführen der letzteren in Phtalaminsäuren und Nitrieren dieser, oder 2. durch Nitrieren der

Phtalimide u. Kochen der entstehenden Nitrophtalimide mit der berechneten Menge Ätzkalilauge. Aus der Lsg. der Alkalisalze sowohl der Phtalamin- wie der Nitrophtalaminsäuren werden die freien SS. durch die berechnete Menge einer Mineralsäure ausgefällt, da sie in W. so gut wie unl. sind. Die Überführung in Nitrophtalaminsäuren stellt gleichzeitig eine Reinigung des bei der Kondensation zurückgebildeten Phtalimids dar, indem die Lsg. der Alkalisalze der Phtalamin-, bezw. Nitrophtalaminsäuren durch Filtrieren von Verunreinigungen, die durch Eis, unreine SS., metallische Gefäfse hinzugebracht sein können, sich befreien läfst. Der Kreisprozefs ist in jedem Falle auch hier gewahrt, wie aus folgendem, die Darst. von p-Nitranilin erläuterndem Schema hervorgeht: 1. Phtalanil, Phtalanilsäure, Nitrophtalanilsäure (Kondensation mit Anilin), Nitranilin + Phtalanil. 2. Phtalanil, Nitrophtalanil, Nitrophtalanilsäure (Kondensation mit Anilin), Nitranilin + Phtalanil.

Kl. 12q. Nr. 148875 vom 10/2. 1903. [5/2. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1,5-, bezw. 1,8-Aminooxyanthrachinon.* Das Verf. besteht darin, dafs Lsgg. der Alkali- oder Erdalkalisalze der *1,5-*, bezw. *1,8-Aminoanthrachinonsulfosäure* mit den Hydroxyden der alkal. Erden unter Druck erhitzt werden. Die Ausgangsmaterialien erhält man in der Weise, dafs *Anthrachinon-α-monosulfosäure* durch Behandeln mit Salpetersäure in ein Gemisch zweier Mononitroderivate übergeführt wird, aus dem durch Reduktion in saurer oder alkal. Lsg. ein Gemisch der entsprechenden Amidoprodd. erhalten wird. Letztere lassen sich in schwach essigsaurer Lsg. leicht trennen. Das schwer l. ist das 1,8-, das leichter l. das 1,5-Derivat. *1,5-, bezw. 1,8-Aminooxyanthrachinon* sind bisher noch nicht bekannte Körper und bilden ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darst. von Farbstoffen. Sie geben sowohl mit SS. wie mit Alkali Salze, erstere sind farblos, letztere gelb bis rot gefärbt. Die Acylderivate sind orange bis gelb gefärbt. Das 1,5-Aminooxyanthrachinon aus Bzl. braunrote, metallglänzende Prismen, F. 210°, ist in W. swl., in Aceton, A. oder Bzl. zll. Das Natriumsalz ist mit gelboranger Farbe in W. ll., das Calciumsalz scheidet sich als roter, fast unl. Nd. aus. Beim Kochen des 1,5-Amidooxyanthrachinons mit Eg. und essigsaurem Natrium entsteht eine in Nadeln kristallisierende Monoacetylverb., beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine in goldglänzenden Blättchen kristallisierende Diacetylverb. erhalten. Schmelzen mit Oxalsäure liefert eine in gelben Prismen kristallisierende Oxaminsäure, deren Salze swl. sind. Das 1,8-Derivat ist dem vorigen ähnlich; aus Bzl. in langen, braunen Nadeln, F. 230°.

Kl. 22b. Nr. 148767 vom 15/3. 1903. [30/1. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 125578 vom 27/7. 1900; vgl. C. **1901**. II. 1188.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung blauer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe.* Es hat sich ergeben, dafs die Rk. gemäfs dem Hauptpatent:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_2(NO_2)^1(NH_2)^4 + RNH_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_2(NHR)^1(NH_2)^4 + HNO_2$$

bedeutend glatter verläuft, wenn man statt der *p-Nitroamidoanthrachinone* deren Acidylderivate mit Arylaminen behandelt. Es entstehen bei dieser Rk. zunächst die Acidylverbb. der Aminoarylidoanthrachinone. Die Verseifung derselben gelingt aber sehr leicht z. B. durch Erwärmen mit konz. SS. und erfolgt z. B. ohne weiteres beim Sulfieren. Die Gewinnung der acidylierten p-Nitroamidoanthrachinone erfolgt durch die üblichen Methoden. Ihre Darst. erfordert aber keine besondere Operation, da z. B. gemäfs den Patenten 125391 und 127780 (vergl. C. **1901**. II. 1219 u. **1902**. I. 337) die *Acetylnitroamidoanthrachinone* direkt durch Nitrieren der

Acetylamidoanthrachinone erhalten werden. Die Überführung der Acidylaminonitroanthrachinone in die Farbbasen geschieht im allgemeinen nach dem Verf. des Pat. 125578. *I-Acetylamino-4-p-toluidoanthrachinon*, aus *I-Acetylamino-4-nitroanthrachinon* u. *p-Toluidin*, aus Pyridin breite, fettglänzende, dunkelviolette Nadeln, F. 193°. Lsg. in Schwefelsäure nur wenig gefärbt, bei Zusatz von Borsäure u. gelindem Erwärmen violettblaue Färbung. Die Lsg. in Pyridin, Aceton, Chlf. u. ähnlichen Mitteln ist prachtvoll violett. In W. ist das Prod. unl. Behufs Abspaltung der Acetylgruppe löst man das Acetylderivat zweckmäfsig in Schwefelsäure von 60° Bé. bei 100° auf und gieſst nach dem Erkalten in W., wobei das in der Patentschrift 125578 beschriebene *1-Amino-4-p-toluidoanthrachinon* in violetten Flocken ausfällt. Acetylderivat aus *1,5-Diacetylamino-4,8-dinitroanthrachinon* und *Anilin*, F. oberhalb 300° unter Zers., unl. in W., Alkali und SS., swl. in organischen Lösungsmitteln mit violettblauer Farbe. Konz. Schwefelsäure löst es farblos; bei längerem Stehen tritt Verseifung ein.

Kl. 22b. Nr. 148792 vom 1/2. 1903. [4/2. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Leukooxyanthrachinonen*. Analog dem Verf. gemäfs Pat. 125579 (vgl. C. **1901**. II. 1188) gehen die p-Nitrooxyanthrachinonderivate, sowie die p-Nitroaminoanthrachinone beim Reduzieren in saurer Lsg. unter Anwendung einer gröfseren Menge Reduktionsmittel, als zur B. der entsprechenden Aminoverb. erforderlich ist, in Leukoverbb. über, in denen die Amidogruppen aufserordentlich leicht durch Hydroxyle ersetzt werden, wenn die Reaktionsmasse erhitzt wird. Kommen Äther der Nitro-, bezw. Amidooxyanthrachinone zur Verwendung, so findet zugleich Abspaltung der Äthergruppen statt. Sulfogruppen oder Halogenatome, die sich im gleichen Kern befinden, der die Nitro- und Oxygruppe, bezw. Amido- u. Oxygruppe trägt, werden durch Wasserstoff ersetzt. Die Leukooxyanthrachinone haben ähnliche Eigenschaften wie das in der Patentschrift 89027 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 1029) beschriebene Leukochinizarin. Es sind gelb bis braun gefärbte Körper, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Beim Erwärmen der Schwefelsäurelsg. oder beim Einleiten von Luft in die alkalische Lösung werden die Leukoverbindungen oxydiert. Leukooxyanthrachinone sind ausgesprochene Beizenfarbstoffe; sie färben chromgebeizte Wolle in braunen Tönen an, die durch Nachchromieren beträchtlich vertieft werden. Aus *1,4-Nitrooxyanthrachinon*, bezw. *1,4-Diaminoanthrachinon* wird so durch Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure u. ebenso durch Erhitzen von *4-Nitro-2-brom-1-oxyanthrachinon* oder *4-Nitro-1-oxyanthrachinon-2-sulfosäure* mit Zinn u. Salzsäure das aus Methylalkohol in braunen Nadeln kristallisierende, bei 150° schmelzende *Leukochinizarin* erhalten. Durch Erhitzen von *p-Diaminoanthrarufindimethyläther* (erhalten durch Nitrieren des *Anthrarufindimethyläthers* und Reduzieren desselben) mit Zinn und Salzsäure wird das *Leukotetraoxyanthrachinon* erhalten, aus sd. Chlorbzl. braune, metallisch glänzende Nadeln, in verd. Natronlauge gelbbraun l., die Lsg. wird an der Luft rasch blau. Auf gechromter Wolle werden graublaue bis schwarze Töne erzielt, die durch Nachchromieren völlig waschecht werden. Beim Verschmelzen des Leukotetraoxyanthrachinons mit p-Toluidin wird ein in blauen Nadeln kristallisierendes Kondensationsprod. erhalten, dessen Sulfosäuren Wolle in saurem Bad grün färben. Dasselbe Leukotetraoxyanthrachinon wird erhalten, wenn der Diamidoanthrarufindimethyläther durch den *Diamidochrysazindimethyläther* ersetzt, oder wenn ein Gemisch beider verwendet wird. — Durch Erhitzen von *nitromethoxyanthrachinon-β-sulfosaurem Natrium*, erhalten durch Nitrieren von *methoxyanthrachinon-β-sulfosaurem Natrium*, welches beim Digerieren von *Nitroanthrachinon-β-sulfosäure* mit methylalkoholischer Natronlauge entsteht, mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das

leukochinizarin-6-sulfosaure Natrium erhalten. Es kristallisiert aus W. in schwach orange gefärbten Prismen, die sich in verd. Alkalien gelb lösen. Die w. Lsg. wird an der Luft rasch blau, beim Ansäuern dieser Lsg. mit Essigsäure scheidet sich das chinizarin-β-sulfosaure Natrium in roten Kristallen ab. Die Lsg. der Leukochinizarinsulfosäure in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie wird beim Erhitzen rot. — *Leukochinizarin-β-sulfosäure* zieht auf Wolle in saurem Bade gelb. Durch Nachchromieren werden tiefbraune Töne erhalten. Beim Verschmelzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin entsteht ein in bläulich schimmernden Nadeln kristallisierendes Kondensationsprod., das swl. ist und Wolle in saurem Bade grün färbt. Ersetzt man das nitromethoxyanthrachinon-β-sulfosaure Natrium durch das Nitrierungsprod. der Methoxyanthrachinon-α-sulfosäure, so wird die *Leukochinizarin-5-sulfosäure* erhalten, deren Natriumsalz in gelben Prismen kristallisiert und der vorbeschriebenen β-S. in allen Eigenschaften gleicht.

Kl. 23e. Nr. 147558 vom 16/7. 1901. [4/2. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 125788 vom 6/3. 1900; vgl. C. **1901**. II. 1288.)

Charles Gabriel Sudre und **Charles Victor Thierry**, Paris, *Vorrichtung zur Ausführung des durch Patent 125788 geschützten Verfahrens zur Gewinnung von Glycerin und Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen.* Um eine Veränderung der Schichthöhe der abzusetzenden M. während des Betriebes herbeizuführen, werden konische Erhitzungsgefäfse von gröfserer oder geringerer konischer Gestaltung verwendet, in welchen eine Hohlwelle, die die Destillationsrückstände zuführt, verstellbar angeordnet ist. Die dünne Schicht der konz. Destillationsrückstände wird an der Innenwand dieser konischen, beheizten Behälter durch hohle, aber axial gerichtete und verstellbare Verteilerarme, an denen radial verstellbare Schuhe befestigt sind, ausgebreitet. Hierdurch kann die Schichtenhöhe der abzusetzenden M. verändert werden.

Kl. 24a. Nr. 147682 vom 14/5. 99. [16/1. 1904].

Louis Jaques Raymond Van den Driessche, Brüssel, *Vorrichtung zur Vermeidung des Durchschlagens der Flamme bei Bunsenbrennern.* Die bekannte, in der Mischkammer der Bunsenbrenner eingesetzte konkave Drahthaube sitzt auf einem konischen, undurchbrochenen Ring, der sich dicht an die Wandung der Mischkammer anlegt und so einen Raum bildet, in welchem die Flamme beim Durchschlagen erlischt, ohne in den unter der Drahthaube befindlichen Teil der Mischkammer nach der Gasdüse zu durchzuschlagen.

Kl. 26c. Nr. 147363 vom 13/12. 1902. [3/2. 1903].

Walter Thiem, Halle a. S., *Carburierverfahren.* Bei dem Carburierverf., bei welchem die in abgemessenen Mengen entsprechend der Luftmenge zugeführten KW-stoffe auf eine grofse Fläche verteilt werden und einer vollständigen Verdampfung unterliegen, findet oft infolge der schneeartigen Ausscheidung des mit der Luft zugeführten W. ein vollständiges Einfrieren des App. statt. Um dies zu vermeiden, wird nun die Luft vor Eintritt in den Carburierapp. getrocknet.

Kl. 30i. Nr. 147934 vom 21/12. 1901. [2/2. 1904].

Robert Wood Johnson, New-Brunswick, *Formaldehydentwickler zur Verdampfung einer Kerze von Paraformaldehyd.* Die abzubrennende, mit Paraffin überzogene Paraformaldehydkerze wird in ein vierseitiges, oben durch eine gelochte Metallplatte, unten durch einen gelochten Träger abgeschlossenes Asbestprisma eingestellt und am unteren Ende zur Entzündung gebracht, nachdem das unten mit Lufteintrittsöffnungen versehene Prisma in eine Wasserschale eingestellt ist. Die Para-

formaldehydkerze brennt bei mangelhaftem Luftzutritt von unten nach oben ab, während in dem Asbestprisma W. aufgesaugt wird, welches durch die Hitze der brennenden Paraformaldehydkerze an der Brandstelle vergast, so daſs sich die Wasserdämpfe mit den entstandenen *Formaldehyddämpfen* mischen und deren Polymerisierung verhindern.

Kl. 40a. Nr. 148627 vom 3/9. 1902. [29/1. 1904].

Gustave Gin, Paris; *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium.* Als schmelzflüssiger Elektrolyt dient ein geschmolzenes Gemenge von *Natriumfluoraluminat* und *Natriumschwefelaluminat*, welches durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Aluminiumfluorid und 6 Mol. Schwefelnatrium:

$$2Al_2F_6 + 6Na_2S = Al_2F_6 \cdot 6NaF + Al_2S_3 \cdot 3Na_2S$$

erhalten wird, und in welchem zunächst nur das *Schwefelaluminat* durch den Strom zerlegt wird: $Al_2S_3 \cdot 3Na_2S = 3Na_2S + 2Al + 3S$. Das freigewordene Schwefelnatrium wirkt dann auf das Fluoralbuminat ein:

$$Al_2F_6 \cdot 6NaF + 3Na_2S = 12NaF + 2Al + 3S,$$

so daſs das Gesamtergebnis der Elektrolyse durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$Al_2F_6 \cdot 6NaF + Al_2S_3 \cdot 3Na_2S = 12NaF + 4Al + 6S.$$

Um den Elektrolyten zum Schmelzen zu bringen und das Bad während der Elektrolyse auf etwa 850° zu halten, genügt ein Gleichstrom von 5—6 Volt Spannung und eine Stromdichte von 0,6 Amp. pro Quadratcentimeter. Als Rohstoff dient *Bauxit*, welcher mit Fluorwasserstoffsäure zwecks B. von Aluminiumfluorid behandelt wird, welches von seinen aus Eisen, Kiesel- und Titansäure bestehenden Verunreinigungen durch Zusatz von Aluminiumoxyd (Bauxit) befreit wird, während die erforderliche Fluorwasserstoffsäure durch Zers. des als Rückstand der Elektrolyse verbleibenden Natriumfluorids mittels Schwefelsäure gewonnen wird, die ihrerseits durch Oxydation des an der Anode frei werdenden Schwefels erhalten wird, während das Schwefelnatrium weiterhin durch Reduktion des aus der Zers. des Natriumfluorids resultierenden Natriumsulfats gebildet wird. Im Grunde genommen wird somit nur Kohle und Bauxit verbraucht.

Kl. 40a. Nr. 148894 vom 3/10. 1902. [6/2. 1904].

Norman Charles Cookson, New-Castle-on-Tyne (England), *Verfahren zur Abscheidung des Antimons aus Schwefelantimon durch metallisches Eisen.* Die bekannte Einw. von metallischem Eisen auf Schwefelantimon wird nicht, wie bisher, durch direktes Verschmelzen erzielt, sondern beide Stoffe, d. h. das metallische Eisen u. das Schwefelantimon, werden in einem schmelzflüssigen Bade von Eisensulfid aufeinander zur Einw. gebracht. Dieses Bad dient dabei als Wärmespeicher und bedeckt das eingetauchte Antimonerz, so daſs die gewöhnlich stattfindende Oxydation und Verflüchtigung verringert wird, während die Hitze des Bades auf das Erz einwirkt und den Umwandlungsprozeſs hervorruft.

Kl. 40a. Nr. 149161 vom 22/2. 1903. [6/2. 1904].

Alfred Kunze u. **Karl Danziger**, Zawodzie b. Kattowitz, O.-Schl., *Verfahren zur Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen Eisens.* Das Erz wird unter Zuführung von Feuchtigkeit u. gleichzeitiger Erwärmung auf 50—300° einer Oxydation unterworfen, um gemäſs der Gleichung:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$$

den Schwefelkies allein zu Eisenvitriol zu oxydieren u. dadurch in W. l. zu machen, während die Zinkblende sich kaum merklich verändert und wasserunl. bleibt.

Kl. 40b. Nr. 148929 vom 10/7. 1902. [6/2. 1904].

The Francis Eye Company, limited, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Antifriktionsmetallen aus Kupfer, Zinn, Blei und Antimon unter Zusatz von Eisen.* Das dem bekannten Antifriktionsmetall zur Erhöhung der Härte u. Zähigkeit zuzusetzende Eisen wird in Form von Guſs- und Schmiedeeisen nebeneinander zugeführt, und zwar wird das Schmiedeeisen in dem geschmolzenen Kupfer und Guſseisen aufgelöst und sodann das Zinn, Blei und Antimon im geschmolzenen Zustande der Reihe nach hinzugefügt. Die gewünschte Wirkung kann aber nur durch die gleichzeitige Anwendung von Guſs- und Schmiedeeisen nebeneinander erreicht werden.

Kl. 89c. Nr. 147576 vom 2/7. 1901. [2/2. 1904].

Jules Charles Fernand Lafeuille, Cairo, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung konzentrierten Saftes aus getrockneten Rübenschnitzeln oder Schnitzeln anderer zuckerhaltiger Pflanzen.* Die teilweise oder vollständig getrockneten Schnitzel werden in einem als Extraktionsapp. dienenden, mit W. gefüllten Behälter am Boden eingeführt, während frisches W. oben in dem Behälter zufließt, u. der konzentrierte Zuckersaft unten abfließt. Auf diese Weise kommen die Schnitzel zunächst mit der zuckerreichsten und dann, entsprechend ihrer Erschöpfung und ihrem sich hieraus ergebenden Auftrieb im Behälter in immer zuckerärmere Schichten der sich im Gegenstrom bewegenden Fl. und endlich mit reinem W. in Berührung, infolgedessen eine vollständige Auslaugung der Schnitzel bewirkt und ein Saft erzielt wird, der ohne vorheriges Eindampfen direkt verkocht werden kann. Vorteilhaft werden die frischen Schnitzel vor dem Trocknen einer Sterilisation unterworfen, indem man sie für eine ganz kurze Zeit 400—600° h. Gasen aussetzt, die sterilisierende Dämpfe, wie z. B. *Formaldehyd*dämpfe, *schweflige Säure* oder dergleichen mitführen. Hierdurch wird verhütet, daſs die Säfte in Gärung übergehen; ferner wird eine Koagulation der *Pektin-* und *Eiweiſsstoffe* herbeigeführt, infolgedessen die Reinheit des Extrakts um wenigstens 2% größer ist als bei Anwendung der Diffusion oder Maceration. Dementsprechend enthalten auch die Rückstände 35 bis 40% mehr an festen Stoffen, weil die genannten koagulierten Stoffe in den Rückständen verbleiben und nicht in den Saft übergehen.

Kl. 89d. Nr. 148029 vom 31/10. 1900. [5/2. 1904].

Edmond Loumeau, Plaines-Wilhelms genannt Curepipe (Insel Mauritius), *Verfahren und Apparat zur Behandlung von Zuckersäften.* Um die Konzentration von Zuckersäften in der bekannten Weise durch Ausfrieren des W. zu bewirken, wird als Kältemittel vergasende *fl. Luft* benutzt. Die den gereinigten Rohsaft enthaltenden cylindrischen Gefäſse sind mit einem Mantel umgeben, in welchem ein perforiertes Spiralrohr liegt, in das die fl. Luft einströmt, und in welchem sie zur Vergasung gelangt, so daſs der Mantelraum und damit auch die Behälterwandung stark gekühlt werden. Infolgedessen setzt sich aus dem im Behälter befindlichen Rohsaft an der Innenwandung eine immer stärker werdende Eisschicht ab, bis der Saft durch Wasser-(Eis-)abscheidung genügend konzentriert ist. Der gebildete Sirup wird ins Vakuum abgezogen. Hat sich in dem Gefrierbehälter eine derartige Menge Eis gebildet, daſs mit reinem Zucker vermischter Sirup gebildet ist, so bringt man die M. zweckmäſsig unmittelbar in eine Centrifuge. Die an der Eiskruste des Gefrierbehälters anhaftende Sirupschicht wird mit Dampf oder h. W. oder durch Erwärmen und teilweises Schmelzen der Eisschicht herausgespült. Natürlich schaltet man zur Ausnutzung der Verdunstungskälte der fl. Luft mehrere solche Gefrierbehälter hintereinander.

Schluſs der Redaktion: den 1. Februar 1904.

Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mülhouse 552.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 556.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 556. 557.
Farmer, R. C. 509.
Feld, W. 537.
Firbas, R. 549.
Flury, F. 495.
Franke, U. 516.
Freund, M. 522.
Freundler, P. 508.
Gary, M. 550.
Gin, G. 559.
Glogau, A. 514.
Gomberg, M. 518.
Gooch, F. A. 503.
Grossmann, J. 551.
Gutbier, A. 495.
Guttmann, O. 550.
Haiser, F. 513.
Harding, H. A. 529.
Hart, E. B. 529.
Herz, W. 497.
Herzfeld, H. 548.
Herzig, J. 511.
Hirn, R. 532.
Hollard, A. 499.
Jakubowski, L. v. 547.
Jeancard, P. 517.
Jeserich 545.
Johnson, R. W. 558.
Jolles, A. 543. 546.
Kaufler, F. 519.
Kee, G. W. Mc. 552.
Kessler, A. 520.
Kettembeil, W. 503. 540.
Kippenberger, C. 536. 547.
Klimenko, E. 537.
Kling, A. 504.
Knorre, G. v. 542.
Kostanecki, St. v. 520.
Kosutány, Th. 530.
Kuklin, E. 543.
Kunow, A. 552.
Kunz, F. G. 499.
Kunze, A. 559.
Kurzweil, P. 512. 513.
Lacombe, H. 541.
La Cour, P. 553.
Lafeuille, J. Ch. F. 560.
Lehmann, A. 508.
Lehmann, M. 534.
Lendrich, K. 529.
Lépine, R. 527.
Lesser, R. 555.
Lochmann, R. 531.
Lohmann, W. 536.
Loumeau, E. 560.
Lumière, A. 551.
Lumière, L. 551.
Macé de Lépinay, J. 492.
Marc, R. 498.
Marchlewski, M. L. 513.
Matignon, C. 544.
Matolcsy, N. 532.
Mazzucchelli, E. 496.
Meyer, É. 492.
Meyerhoffer, W. 496.
Milbauer, J. 537.
Mohr, O. 551.
Müller, A. 525.
Muhs, G. 497.
Nagel, O. 524.
Nernst, W. 495.
Neubauer, H. 539.
Nihoul, E. 547. 548.
Norrenberg, H. 531.
Nyssens, P. 539.
Paillot, R. 499.
Patein, G. 544.
Paternò, E. 496.
Peglion, V. 533.
Pfersdorff, F. 528.
Plotnikow, W. 507.
Popp, M. 545.
Richard 507.
Richards, J. W. 491.
Riegler, E. 538.
Robertson, P. W. 506.
Rogers, A. 500. 501.
Rothmund, V. 508.
Rupp, E. 542.
Sabattini, L. 551.
Satie, C. 517.
Scala, A. 530.
Schaefer, E. 502.
Schenck, R. 493.
Schlötter, M. 495.
Schmidt, F. 552.
Schoorl, N. 541.
Schulze, E. 526. 546.
Seyewetz 551.
Simmonds, Ch. 496.
Sjollema, B. 535.
Skrabal, A. 536.
Smith, E. F. 500. 501. 502.
Sommelet 504.
Steele, B. D. 519.
Sudre, Ch. G. 558.
The Clayton Aniline Co. limited 554.
The Francis Eye Company, limited 560.
Thibault, P. 510.
Thiem, W. 558.
Thierry, Ch. V. 558.
Tobata, S. 534.
Tollens, B. 532.
Tołłoczko, St. 495.
Trillat, A. 499.
Ulbricht, R. 534.
Ullmann, F. 518. 523.
Urbain, G. 541.
Van den Driessche, L. J. R. 558.
Van de Putte, L. 548.
Vandevelde, A. J. J. 527.
Van Raalte, A. 499.
Van Slyke, L. L. 529.
Vanzetti, L. 510.
Wallach, O. 516.
Walther, R. v. 508. 520. 521.
Weber, C. O. 517. 551.
Wegscheider, R. 514.
Weigel, G. 532.
Wenzel, F. 511.
Widtsoe, J. A. 533.
Wiener, W. v. 533.
Wild, W. 497.
Wurstemberger, R. v. 518.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluſs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 8. Februar 1904.

12n. S. 18318. **Schwermetalle**, Apparat zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von —. Henrik Sjoegren, Arlöf, Schweden. 29/7. 1903.

21b. D. 13465. **Bleisuperoxydschichten**, Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von — auf Grossoberflächenplatten für elektrische Sammler. Dr. Julius Diamant, Raab, Ungarn. 25/3. 1903.

21b. G. 17825. **Batterie**, galvanische, aus Kohlen- und Zinkplatten nach Art einer Voltaschen Säule aufgebaute —. Otto Graetzer, Berlin. 9/1. 1903.

22a. B. 33258. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von blauen —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/12. 1902.

22a. F. 16901. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung brauner beizenziehender —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/11. 1902.

Klasse:

22d. K. 25438. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines rotvioletten —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 11/6. 1903.

22e. B. 32380. **Indigofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/8. 1902.

22e. K. 23326. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 8/6. 1902.

22e. T. 8841. **Gelber Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines —. Joseph Turner, Huddersfield, Engl. 6/4. 1903.

22f. B. 34619. **Farblacke**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/6. 1903.

22f. B. 34694. **Farblacke**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 34619. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25/6. 1903.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 3 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien und wurde uns zur Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,60.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Hierzu eine Beilage der Graphischen Kunstanstalt Carl Weddigen, Barmen-R.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 8. **Chemisches** 1904. Bd. I.
S. 561—622.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Varenne (E.) und Godefroy (L.), Anwendungen des Chronostiliskops 561.
Krafft (F.), Vakuumerzeugung ohne stark wirkende Pumpen oder flüssige Luft 561.
Hormuth (L.), Verbesserte Laboratoriumsapp. 562.
Herzberg (M.), Einfaches Wasserstrahlgebläse 562.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Beketoff (N. und W.), Wechselseitige Umsetzung von Halogensalzen im geschmolzenem Zustande 562.
Ponsot (A.), Elektrische Überführung gelöster Salze 563.
Becquerel (H.), Von gewissen Uransalzen freiwillig ausgesandtes Licht 563.
Charpentier (A.), Beobachtungen an Strahlen physiologischen Ursprungs 563.
Lambert, Aussendung der Blondlotschen Strahlen im Verlauf der Einw. löslicher Fermente 563.
v. Lieben (R.), Polarisation der Röntgenstrahlung 563.
Curie (P.), Radioaktivität 564.
Guillaume (Ch. É.), Nickelstahle 564.
Tufts (F. L.), Ionisation in Flammen 564.
Stark (J.), Zündung des Lichtbogens an Metalloxyden 565. — Ionisation in Flammen 565.

Anorganische Chemie.

Moissan (H.) und Binet du Jassoneix, Best. der Dichte der Gase; Dichte des Chlors 565.
Plotnikoff (W.), Elektrische Leitfähigkeit von Bromlsgg. 565.
Martin (G.), Analogie zwischen Fluor und Sauerstoff 565.
Guye (Ph. A.), Elektrolyse der Alkalichloride 566.
Sachs (A.), Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach kristallographisch. Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle 566.
Witt (O. N.) und Ludwig (K.), Darst. von Bariumnitrit 566.
Engler (C.), Broniatowski, Arnold und Scholl, Autoxydation der Cerosalze 566.
Meyer (R. J.) und Aufrecht (A.), Sulfate des vierwertigen Cers 567.

de Forcrand, Superoxyde des Zinks 569.
Eder (J. M.) und Valenta (E.), Unveränderlichkeit der Wellenlängen im Funken- und Bogenspektrum des Zinks 569.
Marckwald (W.), Radium 569.
Dewar u. Curie, Von Radiumbromid eingeschlossene und entwickelte Gase 570.
Sachs (A.), Kristallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System 570.
Thiel (A.), Indium 570.
Sherill (M. S.), Quecksilberhaloide 571.
Luther (R.), Hydrolyse des Quecksilberchlorids 571.
Bellucci (I.), Hexaoxyplatinsäure 572.
Paal (C.) und Amberger (C.), Kolloidale Metalle der Platingruppe 572.

Organische Chemie.

Walden (P.), Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel 573.
Smirnoff (F.), Anlagerung von unterchloriger Säure an Allen-KW-stoffe 575.
Kukuritschkin (C.), Darst. und Eigenschaften des symmetrischen Dimethylallens 576.
Bouveault (L.) und Blanc (G.), Darst. der primären AA. aus den korrespondierenden Amiden 577.
Grignard (V.), Synthese der tertiären AA. mit Hilfe der Organomagnesiumverbb. 577.
Bloch (A.), Einw. von Phenylisocyanat auf einige einwertige AA. 577.
Pogorjelsky (Z.), Umwandlungen des bisekundären γ-Oktylglykols (γ-Tetramethylbutylenglykols) 578.
v. Zawidski (J.), Amphoterer Charakter der Kakodylsäure 578.
Roux, Neue sich von den Zuckern ableitende Basen 579.
Marckwald (W.), Asymmetrische Synthese. Darst. der l-Valeriansäure 579.
Ehrenfeld (R.), Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen 579.
Rabischong (J.), Einw. der Diazochloride auf die Oxalessigester 580. — Einw. der Diazochloride im Überschufs und in alkalischer Lsg. auf den Oxalessigester 580. — Einw. der Tetrazochloride auf die Oxalessigester 580. — Einw. des Diazobenzolchlorids auf die substituierten Oxyfumarsäureester 581.
Votoček (E.), Isorhodeose, die zweite Methylpentose aus Convolvulin 581.
Seyewetz (A.) und Gibello, Synthese von Zuckern aus Trioxymethylen und Natriumsulfit 581.
Traube (W.), Gewinnung der Xanthinbasen auf synthetischem Wege 582.
Pawlewski (B.), Kondensation der Oxime mit Senfölen 582.
Einhorn (A.), Cobliner (J.) u. Pfeiffer, (H.), Pyrogallol 582.
Lerat (R.), Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment der Pilze und des arabischen Gummis 586.
Balbiano (L.) und Paolini (V.), Rk. von Merkuriacetat gegenüber Terpenen u. Verbb., die die Gruppe C_2H_2 enthalten 587.
Krauss (R.), Halogensubstitutionsprodd. der α- und γ-Truxillsäuren 587.
Bülow (C.), Curtiussches 4-Bis-(3-)methylpyrazolon 588.
Hudson (C. S.), Gegenseitige Löslichkeit von Nikotin in W. 589.
Liebermann (C.) und Kropf (F.), Kondensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen 590.
Mörner (C. Th.), Percaglobulin, ein charakteristischer Eiweifskörper aus dem Ovarium des Barsches 591.
Kossel (A.) u. Dakin, System der einfachsten Eiweifskörper 591.

Physiologische Chemie.

Vandevelde (A. J. J.), Anwendung kritischer Erscheinungen in der Biochemie 592.
Chodat (R.) u. Bach (A.), Chemische Natur der Oxydasen 593.
Thoms (H.), Bestandteile der Samen von Monodora Myristica Dunal 593.
Peckolt (Th.), Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens 593.
Griffon (E.), Transpiration der Eucalyptusblätter 595.
Strohmer (F.) u. Stift (A.), Veränderungen der Zuckerrübenwurzel bei Aufbewahrung unter Luftabschlufs 595.
Dauphin (J.), Einfluss der Radiumstrahlen auf die Entw. und das Wachstum der niederen Pilze 595.
Arrhenius (S.), Physikalische Chemie der Agglutinine 596.
Doyon und Kareff, Einw. gewisser Substanzen auf das Glykogen der Leber 597.
Gies (W. J.), Weitere, das „Urein" betreffende Tatsachen 598.
Glaessner (K.), Menschliches Pankreassekret 598.
Meyer (L. F.), Myristinsäure und Laurinsäure 598.
Galeotti (G.), Schwankungen der Alkalität des Blutes auf dem Gipfel des Monte Rosa 598.
Moussu (G.) u. Tissot (J.), Best. des intraorganischen Verbrennungswertes in d. Parotis des Rindes während der Ruhe u. Tätigkeit 599.
Weifs (H. R.), Trypsinverdauung 599.
Varenne (E.), Roussel (J.) u. Godefroy (L.), Wirkung des Anethols auf den Organismus 599.
Gregor (A.), Einfluss von Veratrin und Glycerin auf die Zuckungskurve funktionell verschiedener Muskeln 599.
Bergell (P.) und Pschorr (R.), Chemische Konstitution des Morphins und ihre Beziehung zur Wirkung 599.
Danysz (J.), Wirkung des Radiums auf verschiedene Gewebe 599.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Sollied (P. R.), Einfluss von A. auf die in verschiedenen Brauerei- und Brennerei-

materialien sich vorfindenden Organismen, sowie Beschreibung einer gegen A. sehr widerstandsfähigen neuen Pediokokkusart (Pediococcus Hennebergi n. sp.) 600.

Van Hest (J. J.), Quantitative Best. der Hefenernte aus der Stickstoffaufnahme der Hefe und die Beziehung zwischen Alkoholb. und Stickstoffaufnahme 601.

Bergsten (C.), Best. der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe mittels Vortrocknung durch Chlorcalcium 601.

Lindner, Best. der Anzahl der wilden Hefe in der Stellhefe 601.

Christensen (H. R.), Zwei neue fluoreszierende Denitrifikationsbakterien 601.

Cantin (G.), Zerstörung der Wintereier der Phylloxera durch Lysol 601.

Pharmazeutische Chemie.

Mai (C.), Neuerungen in der Darst. pharmazeutisch-chemischer Präparate 602.

Schmitt (L.), Alkoholische Tinkturen von stark wirkenden Drogen 602.

Ammelburg (A.), Anästhesin 602.

Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 602.

Baroni (E.), Eisenammonium- und das Eisennatriumcitrat zum subkutanen Gebrauch 602.

Agrikulturchemie.

Bouilhac und Giustiniani, Kultur von Buchweizen bei Ggw. einer Mischung von Algen und Bakterien 603.

v. Rudno Rudzinski (A.), Bedeutung der Pentosane als Bestandteile der Futtermittel, insbesondere des Roggenstrohes 603.

Rosam (W.), Melassedauerfutter aus Samenrübenstroh 603.

Novák (J.), Strohmelassefutter 603.

Svoboda (H.), Preisprobemelken mit Futterverbrauchakontrolle anläßlich der 3. Kärntner Landestierschau in Klagenfurt 604.

Mineralogische und geologische Chemie.

Lovisato (D.), Greenockit im Bergwerk von Montevecchio 604.

Geiger (A.), Künstliche Darst. des Krugits 604.

Lotti (B.), Geologische Verhältnisse und Genesis der Zinnoberlagerstätte von Corte vecchia am Monte Amiata 604.

Klemm (G.), Sogen. „Gneiße" und metamorphe Schiefergesteine der Tessiner Alpen 605.

Arsandaux (H.), Noseantrachyt aus dem französischen Sudan 605.

Denckmann (A.), Verbreitung von dichten Kalken („Wasserkalken") im westfälischen Devon 605.

Müller (G.), V. von Petroleum in Westfalen 605.

Ludwig (F.), Chemische Unters. einiger Mineralseen ostsibirischer Steppen 606.

Analytische Chemie.

Frings jr. (H.), Neuer Titrierapp. für Massentitration 606.

Pickel (J. M.) u. Williams (C. B.), Wirksame Asbest- oder Graphitmuffel 607.

Göckel (H.), Genaue Bezeichnung und Prüfung chemischer Meßgeräte 608.

Winkler (L. W.), Best. der Kohlensäure in natürlichen Wässern 608.

Köthner (P.), Probleme der Spektralanalyse für die Chemie 608.

Pennock (J. D.) u. Morton (D. A.), Best. von Schwefel in Kohle und Koks 609.

Baubigny (H.) und Chavanne (G.), Best. der Halogene in den organischen Körpern: Chlor und Brom 609.

Débourdeaux (L.), Best. der Chlorate, Bromate und Jodate 610.

Leclère (A.), Trennung von Aluminium und Eisen durch Anwendung von Ameisensäure 610.

Merz (G.) u. Sponholz (C.), Extraktbestst. in Gersten 611.

Wiedling, Gesammelte Erfahrungen über eiweißreiche Gersten 611.

Hauke (R.), Opiumunters. 612.

Siemssen (H.), Rkk. einiger Alkaloide gegen Bromw. 612.

Carlson (C. E.), Prüfung des Cocainhydrochlorids 612.

Technische Chemie.

Rinne (H.), Kesselmaterial und Kesselkorrosionen 612.

Wüst (F.) u. Sulzer-Grossmann (A.), Wirkung des Kalksteinzuschlags auf das Schmelzgut beim Kupolofenschmelzen 612.

Münker (E.), Gase im Roheisen 614.

Wüst u. Leyde (O.), Festigkeit und Struktur des Gußeisens 614.

Liebenam (W. A.), Witwatersrand-Goldindustrie vom bergwirtschaftlichen Standpunkte aus 615.

Stift (A.), Auftreten des Spaltpilzes Crenothrix polyspora im Luftpumpenw. einer Zuckerfabrik 615.

Bleisch (C.), Kohlensäure in der Mälzerei 615.

Balbiano (L.), Theorie des Verseifungsprozesses 615.

Herbig (W.), Türkischrotöl und die Einw. konz. Schwefelsäure auf Olivenöl 616.

Cadgène (J.), Zerstäubungsverf. beim Färben von Stoffen und Ketten 616.

Körting, Cyangewinnung nach dem Buebschen Verf. im Gaswerk Hannover 616.

Thiem, Luftgas, seine Herst. und Verwendung 616.

Patente.

Hardt (J.), Bunsenbrenner 617*.

Lapp (V.), Würzegewinnung aus Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmaischung beider Bestandteile hergestellt ist 617*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Breitfärbevorrichtung mit Geweberücklauf (Jigger) für Schwefelfarbstoffe 617*.

Carmichael (R. St.), Carmichael (J. H.)

und Carmichael (R. F.), Appretieren und gleichzeitiges Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinstfasern 618*.
Roth (C.), Darst. von Ammoniumnitrat aus Alkalinitrat und Ammoniumsulfat 618*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin 618*.
Burton (Ch. V.) und Hartley (W. J.), Kohlen flüssigen Eisens durch Einleiten von Acetylen 619*.
Gin (G.), Elektrischer Ofen zum Frischen von Roheisen 619*.
Lamm (A.), Darst. lösbarer Verbb. für elektrische Leitungen 619*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Oxyazofarbstoffen 619*.
Peters (R.), Verwertung der Überreste der Lichtkohlen der Bogenlampen 620*.
Raupenstrauch (G. A.), Darst. von als Anstrich-, Imprägnierungsmittel, bezw. als Desinfektionsmittel oder dergl. zu verwendenden Metallseifenlsgg. 620*.
Chemische Werke Hansa, G. m. b. H., Darst. von Lsgg. sonst unlöslicher oder schwer löslicher Antiseptika 621*.
Siemens & Halske, Reduzieren von Metallverbb. oder Einschmelzen von Metallen, insbesondere von Nickel und Eisen, im elektrischen Ofen 621*.
Kwilecki (A.), Rasche Ermittelung des Eiweifsgehaltes von Fll., insbesondere des Urins 621.
Reinke (C.). Darst. von Kunststeinen 621*.
Dillan (E.), Sterilisation von W. mittels ozonisierter Luft oder anderen ozonhaltigen Gasgemischen 621*.
Bibliographie 622.

Namenregister.

Amberger, C. 572.
Ammelburg, A. 602.
Arnold 567.
Arsandaux, H. 605.
Arrhenius, S. 596.
Aufrecht, A. 567.
Bach, A. 593.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 619.
Balbiano, L. 587. 615.
Baroni, E. 602.
Baubigny, H. 609.
Becquerel, H. 563.
Beketoff, N. 562.
Beketoff, W. 562.
Bellucci, I. 572.
Bergell, P. 599.
Bergsten, C. 601.
Binet du Jassoneix 565.
Blanc, G. 577.
Bleisch, C. 615.
Bloch, A. 577.
Bouilhac 603.
Bouveault, L. 577.
Broniatowski 567.
Bülow, C. 588.
Burton, Ch. V. 619.
Cadgène, J. 616.
Cantin, G. 601.
Carlson, C. E. 612.
Carmichael, F. R. 618.
Carmichael, J. H. 618.
Carmichael, R. St. 618.
Charpentier, A. 563.
Chavanne, G. 609.
Chem. Werke Hansa, G. m. b. H. 621.
Chodat, R. 593.
Christensen, H. R. 601.
Cobliner, J. 582.
Curie, P. 564. 570.
Dakin 591.
Danysz, J. 599.
Dauphin, J. 595.
Débourdeaux, L. 610.
Denckmann, A. 605.
Dewar 570.
Dillan, E. 621.
Doyon 597.
Eder, J. M. 569.
Ehrenfeld, R. 579.
Einhorn, A. 582.
Engler, C. 566.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 618.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 617.
Forcrand, de 569.
Frings jr., H. 606.
Galeotti, G. 598.
Geiger, A. 604.
Gibello 581.
Gies, W. J. 598.
Gin, G. 619.
Giustiniani 603.
Glaessner, K. 598.
Godefroy, L. 599.
Göckel, H. 608.
Gregor, A. 599.
Griffon, E. 595.
Grignard, V. 577.
Guillaume, Ch. É. 564.
Guye, Ph. A. 566.
Hardt, J. 617.
Hartley, W. J. 619.
Hauke, R. 612.
Herbig, W, 616.
Herzberg, M. 562.
Hormuth, L. 562.
Hudson, C. S. 589.
Kareff 597.
Klemm, G. 605.
Körting 616.
Köthner, P. 608.
Kossel, A. 591.
Krafft, F. 561.
Krauss, R. 587.
Kropf, F. 590.
Kukuritschkin, C. 576.
Kwilecki, A. 621.
Lambert 563.
Lamm, A. 619.
Lapp, V. 617.
Leclère, A. 610.
Lerat, R. 586.
Leyde, O. 614.
Lieben, R. v. 563.
Liebenam, W. A. 615.
Liebermann, C. 590.
Lindner 601.
Lotti, B. 604.
Lovisato, D. 604.
Ludwig, F. 606.
Ludwig, K. 566.
Luther, R. 571.
Mai, C. 602.
Marckwald, W. 569. 579
Martin, G. 565.
Merz, G. 611.
Meyer, L. F. 598.
Meyer, R. J. 567.
Meyerhoffer, W. 566.
Mörner, C. Th. 591.
Moissan, H. 565.
Morton, D. A. 609.
Moussu, G. 599.
Müller, G. 605.
Münker, E. 614.
Novák, J. 603.
Paal, C. 572.
Paolini, V. 587.
Pawlewski, B. 582.
Peckolt, Th. 593.
Pennock, J. D. 609.
Peters, R. 620.
Pfeiffer, H. 582.
Pickel, J. M. 607.
Plotnikoff, W. 565.
Pogorjelsky, Z. 578.
Ponsot, A. 563.
Pschorr, R. 599.
Rabischong, J. 580.
Raupenstrauch, G. A. 620.
Reinke, C. 621.
Rinne, H. 612.
Rosam, W. 603.
Roth, C. 618.
Roussel, J. 599.
Roux 579.
Rudno Rudzinski, A. v. 603.
Sachs, A. 566. 570.
Schmitt, L. 602.
Scholl 567.
Seyewetz, A. 581.
Sherill, M. S. 571.
Siemens & Halske 621.
Siemssen, H. 612.
Smirnoff, F. 575.
Sollied, P. R. 600.
Sponholz, C. 611.
Stark, J. 565.
Stift, A. 595. 615.
Strohmer, F. 595.
Sulzer-Grossmann, A. 612.
Svoboda, H. 604.
Thiel, A. 570.
Thiem 616.
Thoms, H. 593.
Tissot, J. 599.
Traube, W. 582.
Tufts, F. L. 564.
Van Hest, J. J. 601.
Valenta, E. 569.
Vandevelde, A. J. J. 592.
Varenne, E. 561. 599.
Votoček, E. 581.
Walden, P. 573.
Weifs, H. R. 599.
Wiedling 611.
Williams, C. B. 607.
Winkler, L. W. 608.
Witt, O. N. 566.
Wüst, F. 612. 614.
Zawidski, J. v. 578. 581.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. **Nr. 8.** **24. Februar.**

Apparate.

E. Varenne und **L. Godefroy**, *Anwendungen des Chronostiliskops.* Der von VARENNE hergestellte Apparat besteht im wesentlichen aus einem vertikalen Rohr *AB* (Fig. 7) mit den Marken *t* u. *t'*, das beiderseitig mit einem durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch den unteren führt eine 10 ccm lange Kapillare von passender Weite, durch den oberen ein Rohr *C*, das zur Erhaltung konstanten Druckes dient. Es läfst sich so leicht die Zeit messen, welche das Flüssigkeitsvolumen zwischen beiden Marken bei gegebener Kapillarweite zum Ausfluſs braucht. Mittels des Apparates können bestimmt werden: 1. der Koeffizient der inneren Reibung; 2. die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Zum letzteren Zweck wird die Kapillare von einer solchen Weite gewählt, daſs man die Tropfen bequem zählen kann. Man stellt dann einerseits die ganze Ausflufszeit, andererseits die Tropfenzahl während einer Minute fest u. kann hieraus die Tropfengröfse berechnen, die in bekannter Weise mit der Oberflächenspannung verknüpft ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 79—82. [11/1.*].) MITTASCH.

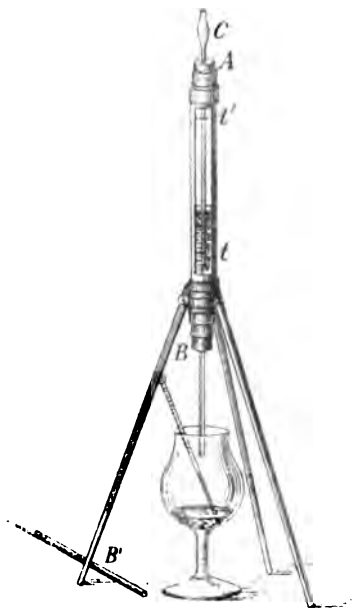


Fig. 7.

F. Krafft, *Über Vakuumerzeugung ohne stark wirkende Pumpen oder flüssige Luft.* Das vom Vf. benutzte Prinzip ist dem ERDMANNschen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3456; C. **1903**. II. 1229) verwandt, vermeidet aber die Anwendung fl. Luft. Der im Original abgebildete App. wird zunächst mit der Wasserstrahlpumpe möglichst evakuiert, dann etwa viermal mit CO_2 gefüllt und jedesmal von neuem bis auf 15—20 mm ausgepumpt. Den Rest des CO_2 entfernt man mit 50%ig. KOH, den Wasserdampf durch sehr starkes Abkühlen der Lauge mittels festem CO_2 + Ä. So läfst sich auch in gröfseren App. direkt in etwa 20—30 Min. das Vakuum des grünen Kathodenlichts erreichen, wobei allerdings vorausgesetzt ist, daſs der App. nur vollkommen luftdicht schliefsende Schliffe und Hähne enthält, die man am besten mit einer Mischung aus 2 Tln. weifsem Wachs mit 1 Tl. Wollfett dichtet. — Gegenüber den Bedenken, welche von vielen Seiten gegen die

Babopumpe wegen ihrer Zerbrechlichkeit u. Unhandlichkeit geltend gemacht worden sind, hebt Vf. hervor, dafs zu ergiebiger Benutzung dieses App. zwar eine gewisse Übung gehört, dafs aber, nachdem jetzt die Fallröhren aus sehr widerstandsfähigem, elastischem Glase gefertigt werden und leicht auswechselbar sind, die erwähnten Übelstände sich kaum mehr bemerkbar machen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 95 bis 100. 23/1. 1904. [14/12. 1903.] Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) STELZNER.

L. Hormuth, *Verbesserte Laboratoriumsapparate.* 1. An Stelle der offenen Dreifüfse setzt man die *Wasserbäder* auf einen sogen. „Sparmantel", der oben zackenartige Ausschnitte für Luftzirkulation und unten drei Füfse besitzt, die sich nach oben hin verlängern lassen und zur Aufnahme der VIKTOR MEYERschen Trichter bestimmt sind. Zur Erwärmung dient ein bequem angebrachter Sparbrenner. Diese Wasserbäder lassen sich auch bei offenen Fenstern u. in zugigen Laboratorien vorteilhaft benutzen.

2. Eine Verbesserung an *Heifswassertrichtern* besteht darin, dafs diese nur zwei wagerechte Füfse haben, während der als dritter Fufs geltende Stutzen zugleich zur Erwärmung dient. Zu beziehen durch L. HORMUTH, Heidelberg. (Chem.-Ztg. **28**. 105—6. 3/2.) VOLLAND.

Max Herzberg, *Einfaches Wasserstrahlgebläse.* Zur Herst. eines billigen Wasserstrahlgebläses empfiehlt Vf. eine Weifsblechbüchse anzuwenden, in deren Deckel das Ausflufsrohr einer Wasserstrahlpumpe u. ein gebogenes Glasrohr zum Luftausblasen gedichtet ist. Am Boden der Büchse befindet sich eine Öffnung, durch die zur Regulierung der Weite ein nicht anliegendes Stück Schlauch gezogen ist. Das Luftausströmungsrohr verbindet man mit einer WOULFEschen Flasche (um etwa mitgerissenes W. festzuhalten) und das Luftrohr der letzteren mit der Gebläselampe. (Chem.-Ztg. **28**. 105. 3/2.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

N. und W. Beketoff, *Über wechselseitige Umsetzung von Halogensalzen im geschmolzenen Zustande.* Vff. bringen neue Belege für den schon 1859 und 1865 von N. BEKETOFF ausgesprochenen Satz, dafs bei wechselseitiger Umsetzung von Verbb. die Atome mit dem gröfsten Atomgewicht einerseits und die mit dem kleinsten andererseits sich vereinen. Vff. beobachteten die Lösungswärme von geschmolzenen Salzgemischen. Die schon von OSTWALD (J. f. pr. Ch. **25**. 1) beobachtete Verschiedenheit der Werte der Lösungswärme eines Salzgemisches, je nachdem ob es nur gemischt oder geschmolzen ist — sie konnte als Einwand dienen —, wird an den Salzpaaren NaCl + KCl und KCl + KJ bestätigt, jedoch wurde ferner beobachtet, dafs mit der Zeit und bei einem Temperaturoptimum diese Differenz fast schwindet und gegenüber den Lösungswärmen der unten angewandten Salzpaare relativ unbedeutend ist. Ein zweiter Einwand — Doppelsalzbildung — ist durch die Auswahl der Objekte unwahrscheinlich. Als Beispiel diene:

Li, Na, Cl, J (1 Mol. in 230 Mol. H_2O).

Lösungswärme:		Lösungswärme der Schmelze:	
LiCl + NaJ	+10200 kal.	nach 4 Monaten . . .	+10630 kal.
LiJ + NaCl	+13435 „	nach 8 Monaten . . .	+10395 „
der frischen Schmelze .	+10605 „		

Mithin beträgt die Abweichung von obiger Regel 6%. Bei Li, K, Cl, J beträgt dieselbe 1%; Li, Cs, Cl, J 1%; Na, K, Cl, J 22%; Na, Cs, Cl, J 4%; K

Cs, Cl, J 19%. Gleichzeitig wird in einer Tabelle gezeigt, dafs die Bildungswärmen dieser Systeme gröfser ist, als wenn sich die Atome im Gegensatz zu obiger Regel vereint hätten. (Bull. Acad. St. Pétersb. **18**. 183—99. 19/12. 1903. [1/4. 1903.].)
DAUGE.

A. Ponsot, *Elektrische Überführung gelöster Salze.* Aus den experimentellen Resultaten einer Arbeit von CHASSY über den elektrischen Transport gel. Salze werden folgende Gesetze abgeleitet: 1. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Salzen derselben S., deren eines elektrolytisch zerlegt wird, hängt die Gesamtzahl der übergeführten Moleküle nur von der Natur und Konzentration des elektrolysierten Salzes ab und ist unabhängig von der Ggw. der nicht elektrolysierten Salze. 2. Werden zwei Salze elektrolysiert, so hängt die Gesamtzahl der übergeführten Moleküle von der Natur dieser Salze, ihrer Konzentration u. dem elektrolysierten Bruchteil eines Äquivalents von jedem Salze ab, nicht aber von weiteren anwesenden Salzen derselben S. — Diese Sätze stehen nicht im Einklange mit den herrschenden Anschauungen der Ionentheorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 192—94. [25/1.*].)
MITTASCH.

Henri Becquerel, *Von gewissen Uransalzen freiwillig ausgesandtes Licht.* Gewisse Uransalze, und zwar solche, welche durch Bestrahlung stark phosphoreszierend werden, senden in merklichem Betrage freiwillig Lichtstrahlen aus. Die gröfste Strahlungsintensität besitzt Kaliumuranylsulfat. Kaliumuranylchlorid u. Ammoniumuranyloxalat zeigten geringere Wirkung; käufliches Urannitrat ist deutlich lumineszent. Andere Salze (z. B. Phosphat und Uranoverbb.) senden nicht merklich Lichtstrahlen aus, gleichviel ob phosphoreszierend oder nicht. Bei Kaliumuranylsulfat ist die (vom nicht ermüdeten Auge beobachtete) Lumineszenz unmittelbar nach starker Beleuchtung nicht intensiver als nach langer Verdunkelung. Das Spektrum des ausgesandten Lichtes scheint dieselben Banden zu besitzen, welche das Phosphoreszenzspektrum charakterisieren. Die Intensität des Leuchtens ist ungefähr $^1/_{30\,000}$ von der eines Ra-Präparats, das 1000000-mal stärker elektrisch radioaktiv ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 184—87. [25/1.*].)
MITTASCH.

Augustin Charpentier, *Beobachtungen an Strahlen physiologischen Ursprungs.* (Vgl. S. 424.) Vf. macht weitere Mitteilungen über die physiologischen Strahlen, die ebenso wie die durch einen Auerbrenner ausgesandten *n*-Strahlen sich nicht nur durch die Luft, sondern auch durch Transmission an Metallen verbreiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 194—96. [25/1.*].)
MITTASCH.

Lambert, *Aussendung der Blondlotschen Strahlen im Verlauf der Einwirkung löslicher Fermente.* Vf. hat gefunden, dafs l. Fermente während der Dauer ihrer Funktion *n*-Strahlen aussenden. Besonders deutlich sind dieselben bei Verdauungsfermenten (durch Kinase aktivierter Pankreassaft oder Pepsin in salzsaurer Lsg., beides auf Fibrin wirkend) zu beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 196—97. [25/1.*].)
MITTASCH.

Robert v. Lieben, *Polarisation der Röntgenstrahlung.* Von den Beobachtungen des Vfs. sei hier nur die folgende wiedergegeben: Die *n-Strahlen*, welche nach BLONDLOT von einer Röntgenröhre in polarisierter Form ausgesandt werden, wurden durch eine Wasserschicht absorbiert und mit den durchgelassenen Röntgenstrahlen die früheren Verss. über den Effekt von Röntgenstrahlen im Vakuum an Schwermetallen wiederholt; es ergab sich, dafs die *n*-Strahlen keinen bemerkbaren Einfluſs auf den Effekt der Röntgenstrahlen haben. (Physikalische Ztschr. **5**. 72—74. 1/2. 1904. [24/12. 1903.].)
MITTASCH.

P. Curie, *Radioaktivität.* (Vgl. S. CURIE, Ann. Chim. Phys. [7] **30**. 289; C. **1903**. II. 1233.) Die Arbeit gibt eine Übersicht über den Stand der gegenwärtigen Kenntnisse betreffs der radioaktiven Erscheinungen, mit besonderer Berücksichtigung der Forschungen des letzten Jahres. Auf den reichen Inhalt kann hier nur durch Anführung einzelner Kapitelüberschriften hingewiesen werden: Radioaktive Stoffe, komplexe Natur der Strahlung und Eigenschaften der Strahlenarten, Wirkungen der Strahlung, Wärmeentwicklung, Emanation und induzierte Radioaktivität, Entstehung von He. (Journal de Chimie Physique **1**. 409—49. Dez. 1903.) MITTASCH.

Ch. Éd. Guillaume, *Theorie der Nickelstahle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1638; **137**. 44; C. **1903**. II. 276. 323.) Vf. hat früher einer Auffassungsweise zugeneigt, wonach die Eigentümlichkeiten der Ni-Stahle wesentlich auf die Existenz bestimmter Verbb. Fe_2Ni, Fe_3Ni, $FeNi_2$ zurückzuführen wären. Die Kontinuität der Erscheinungen bei variablem Ni-Gehalt führt aber zu einer etwas veränderten Theorie, wonach die allotrope Umwandlung der Bestandteile des Ni-Stahles die Hauptrolle spielt. Trägt man die Temperatur als Abscisse, den Ni-Gehalt als Ordinate ein, so erhält man für das Auftreten des Magnetismus zwei sich bei ca. 25% Ni schneidende Kurven; die Kurve des verschwindenden Magnetismus fällt bei Ni-reicheren Legierungen mit der des auftretenden zusammen (reversible Nickelstahle), während sie bei Ni-ärmeren oberhalb der ersteren Kurve liegt (irreversible Nickelstahle). In allen Fällen ist das Auftreten des Magnetismus mit einer Volumenänderung und Änderung des Elastizitätsmoduls verbunden.

Die allotrope Umwandlung des Fe findet sich im Ni-Stahl wieder, jedoch bei einer mit wachsendem Ni-Gehalt immer mehr erniedrigten Temperatur und derart, daſs statt des Umwandlungspunktes ein ganzes Umwandlungsgebiet (mit bestimmten Gleichgewichten in fester Lsg.) existiert. Ni selbst hat auch einen Umwandlungspunkt (340°), doch ist seine allotrope Umwandlung nicht so auffällig und darum auch in den Legierungen weniger scharf hervortretend. — In qualitativer wie in quantitativer Weise werden diese Gesichtspunkte durchgeführt und durchgängig bestätigt gefunden; auch werden einige Folgerungen abgeleitet, die noch der experimentellen Bestätigung harren. — Die Existenz von Legierungen mit sehr geringer Ausdehnung, wie der Nickelstahle, ist an die Ggw. eines Metalls mit anomaler Volumenänderung bei allotroper Umwandlung gebunden. Diesen Anforderungen entspricht neben dem Ni auch Sn; doch ist es sehr wahrscheinlich, daſs, selbst wenn man die beiden Formen desselben (graues Sn mit D. 5,8 und weiſses Sn mit D. 7,3) in fester Lsg. im Gleichgewicht erhalten könnte, die erwarteten Erscheinungen erst bei sehr tiefer Temperatur eintreten könnten. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **17**. 23—50. 29/1.) MITTASCH.

F. L. Tufts, *Ionisation in Flammen.* Während ARRHENIUS eine Volumenionisation des Salzdampfes durch die ganze Flamme annimmt, wird neuerdings von WILSON, THOMSON und MOREAU die Ansicht vertreten, daſs die Ionisierung ihren Sitz ausschlieſslich an der Oberfläche der glühenden Elektrode hat. Vf. hält eine Erklärung der von WILSON mitgeteilten Tatsachen auch durch die Annahme einer Volumenionisation, in Verb. mit einem groſsen kathodischen Widerstand, für möglich. Dieser Widerstand rührt her von einer Erniedrigung der Ionenkonzentration an der Kathodenoberfläche und kann dadurch verringert werden, daſs man das reine Pt ersetzt durch Elektroden, die mit einer Schicht von CaO oder BaO,MgO bedeckt sind. Diese Oxyde haben die Fähigkeit, negativ geladene Teilchen auszusenden und verringern den Widerstand in so bedeutender Weise, daſs man auf diese Weise eine sehr empfindliche Methode der Messung elektrischer Leitung in Flammengasen

erhält. Durch eine Anzahl Verss. mit derartigen Elektroden wird das Ergebnis erzielt, daſs die Ionisation in Flammengasen nicht auf glühende Metalle beschränkt, sondern durch die ganze Flamme verbreitet ist, und daſs das OHMsche Gesetz hierbei in weitem Umfange gilt. (Physikalische Ztschr. **5**. 76—81. 1/2. 1904. [11/12. 1903.] Göttingen.) MITTASCH.

J. Stark, *Zündung des Lichtbogens an Metalloxyden.* Bringt man senkrecht zu den Linien eines Glimmstromes zwei durch Metalloxyde gebildete Querelektroden an, so tritt schon bei verhältnismäſsig geringer Spannung (über 50 Volt) unter sonst günstigen Bedingungen zwischen den Querelektroden ein Lichtbogen auf; der günstigste Gasdruck ist 0,5 mm. Es genügt schon, wenn nur die Kathode mit Metalloxyd (von Ca, Mg, Al, Th, Zr) imprägniert ist. Die Erklärung der Erscheinung lautet dahin, daſs die Oxyde bei Rotglut negative Elektronen in viel gröſserer D. ausstrahlen als die reinen Metalle. Bestätigt wird hierdurch, daſs die Existenzbedingung des Lichtbogens eine hohe Temperatur der negative Elektronionen aussendenden kathodischen Strombasis ist. (Physikalische Ztschr. **5**. 81—83. 1/2. 1904. [Dez. 1903.] Göttingen.) MITTASCH.

J. Stark, *Ionisation in Flammen.* Bei allen bisher ausgeführten Messungen ist lediglich ein partieller, nicht ein totaler Sättigungsstrom vorhanden gewesen. Um eine total gesättigte Strömung herzustellen, müssen alle Stromröhren möglichst gleich lang sein und der Elektrodenabstand klein gewählt werden. In hochtemperierten Gasen sind die negativen Ionen jedenfalls in der Mehrzahl nicht Hydroxylionen (ARRHENIUS), sondern freie negative Ionen, die infolge ihrer groſsen Translationsgeschwindigkeit sich nicht an neutrale Moleküle anlagern; das positive Ion können in wechselndem Verhältnis Metall- und Metalloxydionen bilden. (Physikalische Ztschr. **5**. 83—87. 1/2. 1904. [Dez. 1903.] Göttingen.) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

H. Moissan und **Binet du Jassoneix**, *Neue Methode zur Bestimmung der Dichte der Gase; Dichte des Chlors.* (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 145—59. Febr. — C. **1904**. I. 345.) DÜSTERBEHN.

W. Plotnikoff, *Elektrische Leitfähigkeit von Bromlösungen.* Während $AlBr_3$, $AsBr_3$, $SnBr_4$, S_2Br_2 in Bromlsg. den Strom nicht leiten, haben Lagg. von $SbBr_3$, PBr_5 und den komplexen Verbb. $AlBr_3CS_2$ und $AlBr_3 \cdot C_2H_5Br \cdot CS_2$ (vergl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 697; C. **1903**. I. 19) in Brom eine bedeutende Leitfähigkeit. Details sind im Original nachzusehen. Vf. knüpft an diese Beobachtungen die Bemerkung, daſs von einem Dissociationsvermögen eines Stoffes nicht gesprochen werden kann, da Lösungsmittel u. gelöster Stoff im Zusammenhang zu betrachten sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 794—810. 17/11. 1903.) DAUGE.

Geoffrey Martin, *Analogie zwischen Fluor und Sauerstoff.* Schon mehrfach ist hervorgehoben worden, daſs F weniger dem Cl als O in seinen Verbb. analog ist (s. LENHER, S. 14). Vf. legte sich die Frage vor, ob die chemische Ähnlichkeit von F u. O daher kommt, daſs beide dieselben Radikale mit fast derselben Kraft anziehen, u. ob nicht ein Zusammenhang zwischen innerer chemischer Kraft u. der Leichtigkeit der Schmelzbarkeit u. Flüchtigkeit existiere. Die Antwort lautet bejahend, u. zwar auf Grund folgender Tatsachen: Die Bildungswärme der Fluoride ist näher der Bildungswärme der entsprechenden Oxyde als der Chloride. O sowohl wie F

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 3 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien und wurde uns zur Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,60.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Hierzu eine Beilage der **Graphischen Kunstanstalt Carl Weddigen, Barmen-R.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 8. S. 561—622.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Varenne (E.) und Godefroy (L.), Anwendungen des Chronostiliskops 561.

Krafft (F.), Vakuumerzeugung ohne stark wirkende Pumpen oder flüssige Luft 561.

Hormuth (L.), Verbesserte Laboratoriumsapp. 562.

Herzberg (M.), Einfaches Wasserstrahlgebläse 562.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Beketoff (N. und W.), Wechselseitige Umsetzung von Halogensalzen im geschmolzenem Zustande 562.

Ponsot (A.), Elektrische Überführung gelöster Salze 563.

Becquerel (H.), Von gewissen Uransalzen freiwillig ausgesandtes Licht 563.

Charpentier (A.), Beobachtungen an Strahlen physiologischen Ursprungs 563.

Lambert, Aussendung der Blondlotschen Strahlen im Verlauf der Einw. löslicher Fermente 563.

v. Lieben (R.), Polarisation der Röntgenstrahlung 563.

Curie (P.), Radioaktivität 564.

Guillaume (Ch. É.), Nickelstahle 564.

Tufts (F. L.), Ionisation in Flammen 564.

Stark (J.), Zündung des Lichtbogens an Metalloxyden 565. — Ionisation in Flammen 565.

Anorganische Chemie.

Moissan (H.) und Binet du Jassoneix, Best. der Dichte der Gase; Dichte des Chlors 565.

Plotnikoff (W.), Elektrische Leitfähigkeit von Bromlsgg. 565.

Martin (G.), Analogie zwischen Fluor und Sauerstoff 565.

Guye (Ph. A.), Elektrolyse der Alkalichloride 566.

Sachs (A.), Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach kristallographisch. Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle 566.

Witt (O. N.) und Ludwig (K.), Darst. von Bariumnitrit 566.

Engler (C.), Broniatowski, Arnold und Scholl, Autoxydation der Cerosalze 566.

Meyer (R. J.) und Aufrecht (A.), Sulfate des vierwertigen Cers 567.

Übergießt man geglühtes CeO_2 mit viel konz. H_2SO_4 und erhitzt, so entsteht, ohne daß Gasentw., welche auf eine Reduktion hindeuten würde, eintritt, *wasserfreies Cerisulfat*, $Ce(SO_4)_2$. Tief gelbes, kristallin. Pulver, das sich beim Übergießen und Erwärmen mit W. erst sehr langsam, dann aber in fast unbegrenzter Menge l. Wahrscheinlich geht dieser Lsg. eine Hydratation oder Depolymerisation voran. Die braunstichig gelbe Fl. scheidet beim Eindunsten, Kochen oder Verd. basische Sulfate, niemals aber das kristallisierte Tetrahydrat, $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$, ab. — Beim Lösen der Cerisulfate in W. bleibt fast stets etwas unangegriffenes Oxyd zurück. Bei Verwendung von unreinem CeO_2 ist dieser Rückstand größer; durch Behandeln mit H_2SO_4 ist er nicht in Lsg. zu bringen; bis auf seine rötliche Färbung verhält er sich wie CeO_2, vielleicht steht er zum „*Metacer*“ BRAUNERS in Beziehung. — In seinem Verhalten gleicht das $Ce(SO_4)_2$ sehr dem wasserfreien Ferrisulfat. Die wss. Lsg. wird auf Zusatz von H_2SO_4 rein gelb, beim Erhitzen intensiv rot und zeigt dann ganz analoge Eigenschaften wie saure Cerinitratlsgg. (R. J. MEYER, JACOBY, Z. f. anorg. Ch. **27**. 365; C. **1901**. II. 167); beim Verdunsten kristallisiert das Tetrahydrat in hellgelben, konzentrisch gruppierten Nädelchen aus.

Eine partielle Reduktion des Ce^{IV} tritt stets ein, sobald das feste Cerisulfat bei seiner Darst. überhitzt wird, oder aber, wenn W. bei der Einw. zugegen ist, bezw. wenn man $Ce(OH)_4$ mit H_2SO_4 übergießt. Die Reduktion verrät sich durch Entw. von ozonisiertem Sauerstoff, u. ein Teil der entstehenden Sulfate geht mit orangeroter Farbe in Lsg. Verd. H_2SO_4 (1 : 5) wirkt auf CeO_2 nicht ein, l. aber $Ce(OH)_4$ — das trockene Hydroxyd erst beim Erwärmen — leicht auf. — Zur Darst. von *Cericerohydrosulfat*, $HCe^{III}Ce^{IV}(SO_4)_4 + 13H_2O$, rührt man CeO_2 oder $Ce(OH)_4$ mit W. an und trägt unter schwachem Erwärmen allmählich konz. H_2SO_4 ein. Die breiige, tief gelbe M. l. sich in sd. W. oder verd. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe; nach der Entfernung des als Hauptprod. entstandenen Cerisulfats kristallisieren beim Einengen kleine Mengen der partiell reduzierten Verb. in goldgelben, stark glänzenden, scharf zugespitzten Nadeln aus. Dieselben sind in sehr wenig W. mit dunkelroter Farbe l.; viel W. zers. unter B. eines schleimigen, Ce^{III} und Ce^{IV} enthaltenden Nd. In H_2SO_4 ist das Salz um so schwerer l., je konzentrierter die S. ist. Aus sehr konz., jedoch nur schwach sauren Lsgg. scheiden sich gelbe, bezw. orangerote, sechsseitige Säulen, aus verdünnteren Lsgg. tiefrote, einer abgeflachten Himbeere ähnliche Aggregate ab. Letztere bestehen aus konzentrisch gruppierten, orangefarbenen Nadeln oder Prismen, die sich am Ende verdicken und dort tief rot erscheinen. Isolierte Kristalle, wie auch das Pulver der Substanz sind gelb gefärbt. — Beim Umkristallisieren aus sehr schwach saurer Lsg. reichern sich die Kristalle, welche relativ ärmer an H_2SO_4 sind, als die oben erwähnten goldgelben Nadeln, an Ce^{III} an. Beim Eindunsten der stark übersättigten, dunkelroten, wss. Lsg. wurden leicht verwitternde Kristalle gewonnen. — Das Cericerosulfat läßt sich synthetisch aus Ceri- + Cerosulfat in verd. H_2SO_4, wie auch durch partielle Reduktion des $Ce(SO_4)_2$ mit sehr verd., wss. schwefliger S. in H_2SO_4 (1 : 5) erhalten. — Die Reduktion mit berechneten Mengen H_2O_2 ist unausführbar, weil beim Zufügen des Hydroperoxyds zu schwach sauren Lsgg. sofort unter lebhafter O-Entw. basische Ndd. ausfallen und andererseits die Rk. infolge katalytischer Einw. des H_2O_2 zu weit geht. — Die Angaben von PLAUT (Dissert., Berlin 1904), daß durch partielle Reduktion von Cerosulfat mit H_2O_2 das neutrale Cericerosulfat, $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 + 40H_2O$, entsteht, während die Verwendung von SO_2 zu dem weiter reduzierten Salz $Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 + 20H_2O$ führt, können Vff. nicht bestätigen. Auch ein neutrales Cericerosulfat war nicht erhältlich. — Die analytischen Ergebnisse vorliegender Arbeit stehen mit den Angaben von RAMMELSBERG, MENDELJEEF u. A., welche allerdings nicht erkannten, daß das Cericerosulfat ein saures Salz ist, gut in Übereinstimmung, sind aber unvereinbar mit den Analysen von MUTHMANN

und STÜTZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1763; C. **1900**. II. 239), die auf ein neutrales Salz $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 + 20H_2O$ hinweisen. Möglich wäre nur, daſs die Letztgenannten ihr Präparat aus einer viel neutrales Cerisulfat enthaltenden, also an SO_4-Ionen sehr reichen, Lsg. umkristallisiert haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 140—53. 23/1. [7/1.] Berlin. Wiss.-chem. Lab.) STELZNER.

de Forcrand, *Über die Superoxyde des Zinks.* Vf. kritisiert die Ausführungen von KURILOFF (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 618; C. **1903**. II. 1161) und sagt zum Schluſs, daſs man wohl noch Zweifel darüber haben könne, ob die von ihm (Vf.) untersuchten Verbb. wasserhaltige Peroxyde oder Verbb. des Oxyds mit H_2O_2 seien, daſs es aber unmöglich sei, sich der Täuschung weiter hinzugeben, daſs wohldefinierte Verbb. von der Zus. $ZnO_{1,45} \cdot 0{,}64H_2O$ (KURILOFF) oder $ZnO_{1,88}$ (HAASS) existieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 129—31. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Unveränderlichkeit der Wellenlängen im Funken- und Bogenspektrum des Zinks.* Von EXNER und HASCHEK ist angegeben worden, daſs im Funkenspektrum dem Bogenspektrum gegenüber Linienverschiebungen bei gewöhnlichem Druck auftreten, u. daſs schon eine Veränderung des Partialdruckes eines Dampfes derartige Verschiebungen hervorrufen könne, so daſs hierdurch eine Methode der quantitativen Spektralanalyse, basiert auf der Ausmessung der Verschiebung ermöglicht würde. Schon KAYSER hat eingewendet, daſs im elektrischen Lichtbogen niemals ein Einfluſs der Menge des verdampfenden Elementes auf die Wellenlänge zu beobachten sei. Um die Frage bezüglich der Linienverschiebung zwischen Funken- und Bogenspektrum zur Entscheidung zu bringen, haben die Vff. genaue Messungen am Zink angestellt. Zu beachten ist dabei namentlich, daſs es sich um eine Verschiebung des Intensitätsmaximums einer Linie handelt; einseitige Verbreiterungen der Linien im Flaschenfunken sind längst bekannt. In welcher Weise bei den ausgeführten Verss. der verbreiterte, verwaschene Teil durch sorgfältige photographische Operationen möglichst eingeschränkt wurde, findet sich im Original eingehend beschrieben; wesentlich ist namentlich ein enger scharfer Spalt u. kurze Belichtungsdauer. Die Linien des Funken- u. des Bogenspektrums wurden direkt übereinander photographiert.

Das Hauptresultat lautet dahin, daſs bei gewöhnlichem Druck keine Linienverschiebungen im Funkenspektrum gegenüber dem Bogenspektrum existieren, u. daſs auch ein Einfluſs des Partialdruckes im Sinne von EXNER u. HASCHEK nicht vorhanden ist. Verss. mit demselben Funken, aber bei langer und kurzer Exposition (5 Min. gegen $^1/_2$) zeigen, daſs die vermeintliche Linienverschiebung nur der photographische Ausdruck der einseitigen Verbreiterung ist, die bei Photographie eines keilförmig abschattierten Lichtstreifens bei längerer Exposition stets auftritt, wenn auch das Intensitätsmaximum völlig konstant geblieben ist. — Im Anschluſs an die beigegebenen Reproduktionen der Spektrumphotographien werden die einzelnen Beobachtungen und Messungen mitgeteilt. — Die Folgerungen der Spektralanalyse, welche die Konstanz der Linien unter gewöhnlichen Verhältnissen voraussetzen u. durch die Mitteilungen von EXNER u. HASCHEK erschüttert wurden, werden durch die Verss. der Vff. um so sicherer gestützt. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **1903**. [22/10. 1903.] Sep. v. Vf. 14 S. Wien. Photochem. Lab. der Graph. Lehr- u. Versuchsanstalt.) MITTASCH.

W. Marckwald, *Beiträge zur Kenntnis des Radiums.* Eine Trennung des Radiums vom Barium erzielt Vf. so, daſs er eine konz. wss. Lsg. des Ra-Ba-Chloridgemenges mit $^1/_5$ ihres Gewichtes an 1% Na-Amalgam stehen läſst. Hierbei geht unter geringer H-Entw. Na als Ion in Lsg., u. das entstehende Ra-Ba-Amal-

gam enthält Ra in gröſserer Menge als die Ausgangslsg. relativ zu Ba. Wenn man das Amalgam dann mit HCl zers., so sieht man, daſs das beim Abdampfen zurückbleibende Salz schon in seiner Wirkung auf den Phosphoreszenzschirm das ursprüngliche Salz bedeutend übertrifft. Diese Beobachtung ist insofern interessant, als sich zum ersten Male eine Differenz im Verhalten von Ra und Ba bei einer chemischen Umsetzung zeigt.

Betreffs der Phosphoreszenz wasserfreien Radium-Bariumchlorids hat Vf. ermittelt, daſs wasserfreies $BaCl_2$ von BECQUEREL-Strahlen, und zwar von α-, wie von β-Strahlen zur Phosphoreszenz angeregt wird. Ein α-Strahlen aussendendes, mit Radiotellur belegtes Stäbchen u. ein in Aluminiumkapsel befindliches, nur β-Strahlung aussendendes Radiumpräparat bringt Aufleuchten des wasserfreien $BaCl_2$, nicht des wasserhaltigen hervor.

Über induzierte Radioaktivität wird mitgeteilt, daſs in frisch bereiteten Lsgg. von Ra-$BaCl_2$-Gemengen aus Joachimstaler Pechblende gewisse Metalle stark aktiviert werden. Diese Aktivierung erreicht ein Maximum und nimmt auſserhalb der Lsg. allmählich ab. Die induzierte Strahlung enthält α- u. β-Strahlen. Die Induzierbarkeit hängt anscheinend von der Stellung des Metalls in der Spannungsreihe ab u. fällt vom Mg über Zn, Sn, Cu, Ag, Bi zum Pd. Werden in 1—2 Stdn. Streifen des gleichen Metalls in dieselbe Lsg. getaucht, so bemerkt man nur eine Abnahme der Induktionswirkung beim Mg. Wird aber die Lsg. sauer gehalten, so verhält es sich wie beim ersten Eintauchen. Sucht man die Oberfläche des Mg durch NH_4Cl blank zu halten, wodurch die Lsg. allerdings alkal. wird, dann bleibt die Aktivierung aus. Ebenso verhält sich Zn, während Cu in beiden Lsgg. gleich stark aktiviert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 88—91. 23/1. 1904. [14/12. 1903.] Berlin. II. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Dewar u. **Curie**, *Die von Radiumbromid eingeschlossenen und entwickelten Gase.* 0,4 g $RaBr_2$ in einem evakuierten Gefäſs, das mit einem Hg-Manometer in Verb. stand, entwickelte in 3 Monaten eine merkliche Menge H (mehrere Kubikzentimeter bei Atmosphärendruck), das jedenfalls von der Zerlegung des nicht völlig beseitigten W. herrührte. Dasselbe Präparat wurde, nachdem es durch verschiedene Operationen sorgfältig von eingeschlossenen Gasen (N) befreit worden war, in einem gut evakuierten und zugeschmolzenen Quarzrohr aufbewahrt. Eine von DESLANDRES nach einiger Zeit vorgenommene spektroskopische Unters. des Röhreninhaltes ergab, in Übeinstimmung mit den analogen Verss. RAMSAYS, die Ggw. von *Helium*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 190—92. [25/1.*].) MITTASCH.

A. Sachs, *Die Kristallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System.* Aus der Best. der spezifischen Wärme schloſs man, daſs das Indium als dreiwertiges Element in die Gruppe des Al gehöre. Vf. konnte an elektrolytisch dargestellten Aggregaten von Indiummetallkristallen das Oktaeder nachweisen, da nun dieselbe Form nach RINNE auch den Wachstumsformen des Al zu Grunde liegt, so ist die Zugehörigkeit des Indiums zur Gruppe des Al auch kristallographisch nachgewiesen. (Z. f. Kristall. **38**. 495.) ETZOLD.

A. Thiel, *Studien über das Indium.* Durch die Notiz von RENZ (S. 430) sieht sich Vf. veranlaſst, mitzuteilen, daſs es ihm gelungen ist, völlig reines *Indium* elektrolytisch darzustellen. Reguläre Kristalle (vgl. A. SACHS, vorsteh. Ref.) D^{18}_4. 7,12; F. 155°; eine Best. der DD. war selbst bei 1450° nicht möglich. Zur Ermittlung des Atomgewichts dienten das unter völligem Ausschluſs von W. dargestellte und sublimierte Chlorid oder Bromid (das Oxyd ist weniger brauchbar, da es etwas flüchtig ist); die gefundene Zahl 115,08 ($\pm$ 0,03) ist wesentlich höher als

der bisher für In angenommene Wert 113,5. — *Oxyd.* Chlorfarbige, stark glänzende Kristalle, anscheinend Rhomboeder. — *Sulfid*, In_2S_3. Scharlachrotes, metallisch (etwa wie Jod) glänzendes Pulver oder zinnoberrote Säulchen. — Das flüchtige *Sulfür*, In_2S, ist als Pulver schwarzbraun, bezw. bildet mkr., gelbbraune, durchsichtige Kristalle. — *Fluorid*, $InF_3 + 3H_2O$. Äufserst stark doppelbrechende, mäfsig l. und leicht zers. Kristalle. — *Oxychlorid*, InOCl. Weifses, wl. Pulver. — Die *Bromide* InBr und $InBr_3$ sind den Chloriden analog. — Elektrolytisch als blanker Überzug abgeschiedenes In steht in der Farbe zwischen Ag und Pt; es greift die Pt-Kathoden unter B. einer Legierung an und läfst sich leicht mittels der Na-Presse in Drahtform überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 175—76. 23/1. [5/1.] Clausthal. Chem. Inst. d. Bergakad.) STELZNER.

M. S. Sherill, *Nachtrag zu meiner Abhandlung über Quecksilberhaloide* (cf. Z. f. physik. Ch. **43**. 705; C. **1903**. II. 97). Der Vf. hatte angenommen, dafs die Merkurihaloide wesentlich in drei Ionen dissociieren, während nach Messungen von MORSE (Z. f. physik. Ch. **41**. 709; C. **1902**. II. 1033) die Dissociation in zwei Ionen wesentlich stärker ist. Setzt man die Leitfähigkeit einer $HgCl_2$-Lsg. nur der hydrolytisch abgespaltenen HCl auf Rechnung, so würde aus einer einfachen Rechnung hervorgehen, dafs die Dissociation fast ausschliefslich nach dem Schema $HgCl^{\cdot} + Cl'$ vor sich geht, und dafs die Konzentration der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen in einer reinen HgX_2-Lsg. von der Gesamtkonzentration des HgX_2 unabhängig ist. Der Vf. berechnet die Konzentrationen (Mol. im Liter) der einzelnen Ionen- und Molekülarten in den gesättigten HgX_2-Lsgg.

	X = Cl	X = Br	X = J
$[HgX_2]$	$2{,}6 \times 10^{-1}$	$1{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}3 \times 10^{-4}$
$[HgX^{\cdot}] = [X']$	$2{,}7 \times 10^{-4}$	$0{,}9 \times 10^{-5}$	$1{,}8 \times 10^{-8}$
$[Hg^{\cdot\cdot}]$	$3{,}5 \times 10^{-8}$	$0{,}9 \times 10^{-9}$	1×10^{-13}
$[HgX''_4]$	$1{,}6 \times 10^{-6}$	$2{,}8 \times 10^{-8}$	2×10^{-14}

Gesättigte Lsgg. von Merkurohaloiden enthalten mehr $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen, als die entsprechenden Merkurisalzlsgg. $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen. Vielleicht sind festes Merkuro- und Merkurisalz neben Metall- und gesättigter Lsg. beständig. Eine gesättigte Lsg. von Merkurohaloid ist weit von einer Sättigung mit Merkurihaloid entfernt. Die verschiedenen an Merkurohaloid gesättigten Lsgg. stellen annähernd äquivalente Lsgg. der entsprechenden Merkurihaloide von der Konzentration 3×10^{-6}-n. dar, wie Vf. nach verschiedenen Methoden errechnet. (Z. f. physik. Ch. **47**. 103—6. 26/1. 1904. [Juni 1903.] Breslau. Phys.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Luther, *Die Hydrolyse des Quecksilberchlorids.* (*Bemerkung zur vorstehenden Notiz des Herrn W. S. Sherill.*) Die Leitfähigkeit der $HgCl_2$-Lsgg. rührt nicht allein von der hydrolytisch abgespaltenen HCl her, wenn auch zum gröfsten Teil. Aus den Leitfähigkeitsbestst. von LEY (25°) (Z. f. physik. Ch. **30**. 249; C. **99**. II. 1011) kann die Art der Hydrolyse abgeleitet werden. Sie geht nach einer der Formeln vor sich: $2HgCl_2 + H_2O = (HgCl)_2O + 2H^{\cdot} + 2Cl'$ oder $HgCl_2 + H_2O = HgClOH + H^{\cdot} + Cl'$, denn $\varkappa\sqrt[5]{v^2}$ u. nächstdem $\varkappa\sqrt[3]{v}$ sind konstant ($\varkappa$ spezifisches Leitungsvermögen, v Verdünnung). Für die erste Formel sprechen auch Messungen von KAHLENBERG (95°) (The Journ. of Physical Chem. **5**. 349; C. **1901**. II. 757) und die Konstanz der aus der Kombination der LEYschen Daten mit den von MORSE (Z. f. physik. Ch. **41**. 709; C. **1902**. II. 1033) angegebenen Dissociationskonstanten

berechneten Werte für $(H')^2(Cl')^2v^2$. Für die bei 25° gesättigte $HgCl_2$-Lsg. ergeben sich folgende Konzentrationen: $(HgCl_2) = 2{,}6 \times 10^{-1}$; $(HgCl') = 1{,}5 \times 10^{-4}$; $(H') = 3{,}3 \times 10^{-6}$; $(Cl') = 4{,}8 \times 10^{-4}$; $(Hg'') = 1 \times 10^{-8}$; $(HgCl_4'') = 5 \times 10^{-6}$. Daſs in einer $HgCl_2$-Lsg. die Konzentration der H'-Ionen durch Cl'-Ionen u. umgekehrt zurückgedrängt wird, läſst sich leicht demonstrieren (Umschlag der sauren Rk. der Lsg. in die neutrale bei Zusatz einer konz. NaCl- oder KCl-Lsg.; die beim Mischen von verd. $HgCl_2$- u. $AgNO_3$-Lsgg. entstehende Trübung nimmt bei Zusatz von HNO_3 ab, bei Anwendung einer in Bezug auf Cl' gleich konz. NaCl-Lsg. bringt der gleiche HNO_3-Zusatz keine Veränderung mit sich.) (Z. f. physik. Ch. **47**. 107—12. 26/1. 1904. [Juli 1903.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Italo Bellucci, *Über die Hexaoxyplatinsäure.* (Vergl. Vf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 241. 271; C. **1903**. I. 130.) Von dem vom $PtCl_6H_2$ durch successiven Ersatz der Cl-Atome durch OH-Gruppen sich ableitenden *Platinsäuren* sind bisher noch nicht beschrieben die Trichlorplatinsäure, $[PtCl_3(OH)_3]H_2$, und die *Hexaoxyplatinsäure*, $[Pt(OH)_6]H_2$. Als letztere S. ist nun nach Vf. das von Frémy [Ann. Chim. Phys. [3] **31** 482 (1851)] dargestellte, von Topsoë (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1870**. 462) analysierte *Hydrat*, $PtO_3, 4H_2O$, anzusehen. Dasselbe stellt, nach Frémy durch Erhitzen von $PtCl_6H_2$ mit überschüssigem NaOH zum Kochen und Sättigen mit Essigsäure bereitet, im trocknen Zustand ein weiſses, schwach gelbliches, am Licht sich bräunendes Pulver, unl. in W., dar, das beim Erhitzen auf 100° 2 Mol. H_2O, bei weiterem Erhitzen die anderen 2 Mol. unter B. von PtO_2 verliert. Frisch bereitet u. in feuchtem Zustand löst es sich leicht in verd. Alkalien unter B. der gelben Alkalisalze, l. in W., unl. in A., denen die Formeln $[Pt(OH)_6]Na_2$ und $[Pt(OH)_6]K_2$ und nicht die entsprechenden $PtO_3Na_2, 3H_2O$, bezw. $PtO_3K_2, 3H_2O$ zukommen. Denn diese Salze verlieren bei 100—110° nicht an ihrem Gewicht, erst bei weit höherer Temperatur verlieren sie unter Zers. 3 Mol. W. Ihre wss. Lsgg. geben mit Ag- und Tl-Acetaten die entsprechenden Ag- und Tl-Salze der Formeln $Pt(OH)_6Ag_2$ u. $Pt(OH)_6Tl_2$, die sich wie die Alkalisalze verhalten. Alle diese Salze nehmen, nach Abspaltung von 3 Mol. W. durch starkes Erhitzen, dieselben in Berührung mit W. nicht wieder auf und bilden andererseits durch Fällen mit Essigsäure die S. $Pt(OH)_6H_2$ zurück. Während Gemische der Lsgg. von $PtCl_6H_2$ mit überschüssigem Erdalkali im direkten Sonnenlicht Salze der *Monochlorplatinsäure*, $[PtCl(OH)_5]X''$, liefern, entstehen unter denselben Bedingungen aus den Lsgg. von $PtCl_6H_2$ und Alkalien Salze der Hexaoxysäure, $[Pt(OH)_6]X_2$, die sich in die freie S. leicht überführen lassen. — Salze. Na-Salz, $Pt(OH)_6Na_2$, bei 150—170° 3 Mol. W. verlierend. K-Salz, $Pt(OH)_6K_2$, kleine rhomboedrische Krisalle. Ag-Salz, $Pt(OH)_6Ag_2$, aus der wss. Lsg. des K-Salzes mittels einer gesättigten, wss. Silberacetatlsg. Weiſses, etwas gelbliches Pulver. Analog wurde das Tl-Salz, $Pt(OH)_6Tl_2$, gewonnen. — Weitere Mitteilungen sollen folgen, auch bezüglich anscheinend analoger Verbb. vom *Zinn*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 635—42. 20/12. 1903. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth-Breslau.

C. Paal und **Conrad Amberger**, *Über kolloidale Metalle der Platingruppe.* (I. Mitteil.) Die bei der Einw. von Ätzalkalien auf Eialbumin entstehende wasserunl. *Protalbinsäure* wie auch die l. *Lysalbinsäure* (Paal, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2195; C. **1902**. II. 285) lassen sich, wie Paal (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2206. 2219. 2224. 2236; C. **1902**. II. 251—55) bereits gezeigt hat, zur Gewinnung von kolloidalem Ag_2O, HgO, Ag und Au verwenden. Nunmehr ist es gelungen, mit Hilfe der gleichen Eiweiſsspaltungsprodd. in einfacher Weise auch hochprozentige kolloidale Lsgg. von Pt, Pd u. Ir zu bereiten. — Versetzt man alkal. Lsgg. von lysalbin- oder protalbinsaurem Na mit l. Pt-, Pd- oder Ir-Verbb., so tritt erst bei längerem

Erhitzen unter Dunkelfärbung geringe Reduktion ein; letztere erfolgt jedoch rasch und vollständig, wenn man bei Pt u. Pd *Hydrazinhydrat*, bei Ir *Na-Amalgam* als Reduktionsmittel hinzufügt. — Unter Hinweis auf die im Original ausführlich wiedergegebenen Versuchsbedingungen sei hier nur erwähnt, dafs protalbinsaures Na eine wesentlich stärker schützende Wirkung ausübt als das gleiche Lysalbinsäuresalz, und dafs es gelingt, die kolloidalen Verbb. der Edelmetalle mit den Na-Salzen der Eialbuminspaltungssäuren durch Behandeln mit Essigsäure in metallreichere Prodd. überzuführen. — *Kolloidales Platin.* Die Verb. von Platinhydrosol mit lysalbinsaurem Na stellt schwarze, stark glänzende, spröde Lamellen dar, die in W. ll. sind zu einer schwarzen, undurchsichtigen Fl. Fügt man zu dieser Lsg. Essigsäure, so fällt die kolloidale Verb. von Pt mit freier Lysalbinsäure in schwarzen Flocken aus, die in verd. wss. Alkalien klar l. sind, allmählich aber alkaliunl. werden. Gegen Elektrolyte sind die mit lysalbinsaurem Na hergestellten Präparate weit widerstandsfähiger als die mit freier Lysalbinsäure bereiteten; sie werden aber hierin, wie auch in der Haltbarkeit von den mittels protalbinsaurem Na erhältlichen, ebenfalls schwarzen Substanzen übertroffen.

Kolloidales Palladium. Hochprozentige und gleichzeitig haltbare Präparate lassen sich hier nur mit protalbinsaurem Na herstellen. — Bei den Verss. mit lysalbinsaurem Na wurde eine graue, in Körnchen zerfallende, in W. mit grünlichschwarzer Farbe l. M. mit nur 7,24% Pd erhalten, während die Hauptmenge des Pd schon während der Dialyse in die unl. Modifikation überging. — Die Verb. des Palladiumhydrosols mit protalbinsaurem Na bildet schwarze, glänzende Lamellen, die in W. ohne Rückstand l. sind, sich bei einjährigem Aufbewahren nicht verändern u. auch gegen SS., Basen oder Neutralsalze sehr widerstandsfähig sind. — Mit Essigsäure liefert das Na-Salz eine Verb. von Palladiumhydrosol mit freier Protalbinsäure; schwarze, in W. unl., in Alkalien ll. Körner.

Kolloidales Iridium wurde durch Lösen von 1 g lysalbinsaurem Na in 30 ccm W., Zufügen eines geringen Überschusses verd. NaOH, sowie einer konz. wss. Lsg. von 0,87 g $IrCl_4$ und allmähliches Eintragen von 2,5%ig. Na-Amalgam hergestellt (auch durch Einleiten von H ist die Reduktion ausführbar). — Eine B. von Ir-Amalgam trat hierbei nicht ein. Die dialysierte Lsg. hinterliefs das gegen Elektrolyte sehr beständige Iridiumhydrosol als schwarze, stark glänzende Körnchen und Lamellen, die 8,7% Pd und 3,57% Na enthielten. — Durch Erhöhen der $IrCl_4$-Menge, Lösen des Prod. in Alkali und Fällen mit Essigsäure wurde bei einem zweiten Vers. ein Präparat mit 40,3% Ir und 6,09% Na gewonnen. — Die Lsgg. der kolloidalen Platinmetalle zeigen gegen *Wasserstoffhyperoxyd* starke katalytische Wirkungen, und zwar sind Pt und Pd bedeutend wirksamer als Iridium. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 124—39. 23/1. 1904. [29/12. 1903.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Organische Chemie.

P. Walden, *Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.* I. (cf. für anorganische Ionisierungsmittel Z. f. anorg. Ch. **29**. 371 ff.; C. **1902**. II. 699.) Vf. untersucht AA., Aldehyde, SS., Säureanhydride, -chloride und -bromide, -amide, Ester, Nitrile, Rhodanide, Senföle, Nitroverbb., Nitrosodimethylin, Äthylaldoxim u. Ketone. Um die dissociierende Kraft der Substanzen zu vergleichen, soll als „Normalelektrolyt" das *Tetraäthylammoniumjodid* untersucht werden. — Alle bisher gefundenen Daten von organischen Lösungsmitteln werden mit Literaturangabe zusammengestellt. Die Ionisierungs- und Associierungstendenzen, die Eigenleitfähigkeiten und Änderungen der Ionenbeweglichkeiten gegen W. werden diskutiert. —

Im zweiten Abschnitt bespricht Vf. seine eigenen Versuchsresultate, und zwar die Reinigung, Eigenleitvermögen, deren Temperaturkoeffizienten u. die Art der Ionenspaltung, sowie die Dielektrizitätskonstanten.

Spezifische *Leitvermögen* (an unplatinierten Elektroden) (reziproke Ohms). 1. *Methylalkohol:* $\varkappa_{25} = 1—1{,}5 \times 10^{-6}$; *Äthylalkohol:* $\varkappa_0 = 0{,}1487 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}1985 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 1,34%. — 2. *Acetaldehyd:* $\varkappa_0 = 0{,}120 \times 10^{-5}$; *Propionaldehyd:* $\varkappa_0 = 0{,}698 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}85—0{,}95 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 1,44%; *Isovaleraldehyd:* $\varkappa_0 = 0{,}794 \times 10^{-7}$, $\varkappa_{25} = 0{,}994 \times 10^{-7}$, Temperaturkoeffizient 1,01%; *Furfurol:* $\varkappa_0 = 0{,}26 \times 10^{-5}$; *Benzaldehyd:* $\varkappa_{25} = 0{,}16 \times 10^{-6}$; *Salicylaldehyd:* $\varkappa_0 = 0{,}100 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}164 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 2,6%; *Anisaldehyd:* $\varkappa_0 = 0{,}0908 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}1195 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 0,96%. Die Aldehyde haben, wie ihr chemisches u. physikalisches Verhalten zeigt, schwach basische Eigenschaften. Die salzartigen Verbb. der Aldehyde sind in konz. wss. Lagg. existenzfähig u. schwach dissociiert. Doch können die Aldehyde — als amphotere Elektrolyte — nach verschiedenen Schemata zerfallen. — 3. *Thioessigsäure:* $\varkappa_{25} = 0{,}27—0{,}39 \times 10^{-6}$. — 4. *Essigsäureanhydrid:* $\varkappa_0 = 0{,}101 \times 10^{-5}$, $\varkappa_{25} = 0{,}118 \times 10^{-5}$; *Isobuttersäureanhydrid:* $\varkappa_0 = 0{,}0994 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}1598 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 2,43%. — 5. *Acetylchlorid:* $\varkappa_{25} = 0{,}953 \times 10^{-6}$; *Acetylbromid:* $\varkappa_0 = 0{,}2068 \times 10^{-5}$, $\varkappa_{25} = 0{,}2377 \times 10^{-5}$, Temperaturkoeffizient 0,55%. Die Dissociation wird auch bei Gruppe 3. bis 5. nach verschiedenen Schemata nebeneinander vorgehen; bei manchen SS. ist Association und stufenweise Dissociation anzunehmen. — 6. *Schwefelsäuredimethylester:* $\varkappa_{25} = 0{,}343 \times 10^{-6}$. Das Leitvermögen ist hier ein viel sichereres Mittel, die Reinheit festzustellen, als die Konstanz des Kp. Bei konstantem Kp. (92° unter 25 mm Druck) schwankt das Leitvermögen zwischen $0{,}393 \times 10^{-6}$ und $0{,}174 \times 10^{-5}$! Das Leitvermögen sollte also zur Charakterisierung u. im Verein mit der Dest. zur Fraktionierung der Fll. herangezogen werden. *Cyanessigsäuremethylester:* $\varkappa_{25} = 0{,}446 \times 10^{-6}$; *Cyanessigsäureäthylester:* $\varkappa_{25} = 0{,}36 \times 10^{-6}$; *Benzoylessigsäureäthylester:* $\varkappa_{25} = 0{,}90 \times 10^{-7}$; *Malonsäuredimethylester:* $\varkappa_0 = 0{,}0794 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}120 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 2,0%. Bei den letzten drei Estern spaltet die Methylengruppe stufenweise Wasserstoffionen ab. — 7. *Formamid:* F. +1,82°, $\varkappa_{25} = 4{,}7 \times 10^{-5}$; der Anfangswert des „reinen" Präparats war 70-mal so groß; *Acetamid:* $\varkappa_{80} = 30 \times 10^{-5}$. Die Amide spalten wahrscheinlich $H^{\cdot}$- und auch $NH_2^{\cdot}$-Ionen ab. — 8. *Acetonitril:* $\varkappa_0 = 0{,}320 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}398$, Temperaturkoeffizient 0,97%. Auch hier konnte durch Fraktionierung das Leitvermögen auf den zehnten Teil des Anfangswertes herabgedrückt werden, ohne daß sich der Kp. erheblich änderte. *Propionitril:* $\varkappa_{25} < 0{,}1 \times 10^{-8}$. Das ursprüngliche Prod. vom gleichen Kp. hatte ein 500-mal so starkes Leitvermögen! *Glykolsäurenitril:* $\varkappa_0 = 0{,}516 \times 10^{-5}$, $\varkappa_{25} = 0{,}893 \times 10^{-5}$, Temperaturkoeffizient 2,54%. *Milchsäurenitril:* $\varkappa_{25} = 0{,}494 \times 10^{-5}$. *Äthylencyanid:* $\varkappa_{60} = 0{,}150 \times 10^{-5}$, Temperaturkoeffizient 1,7%. *Benzonitril:* $\varkappa_{25} = 0{,}331 \times 10^{-5}$, Temperaturkoeffizient 1,17%. *Benzylcyanid:* $\varkappa_{25} = 0{,}40 \times 10^{-6}$. — 9. u. 10. *Methylrhodanid:* $\varkappa_{25} = 0{,}146 \times 10^{-5}$; *Äthylrhodanid:* $\varkappa_{25} = 0{,}262 \times 10^{-5}$; *Methylsenföl:* $\varkappa_{50} = 0{,}33 \times 10^{-6}$; *Äthylsenföl:* $\varkappa_{25} = 0{,}465 \times 10^{-6}$. Den Cyaniden u. Rhodaniden kommen basische Eigenschaften zu, außerdem vermögen sie H-Ionen abzuspalten. — 11. und 12. *Nitromethan:* $\varkappa_0 = 0{,}443 \times 10^{-6}$, $\varkappa_{25} = 0{,}544 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 0,91%. *Salpetersäureäthylester:* $\varkappa_0 = 0{,}44 \times 10^{-6}$. *Nitrosodimethylin:* $\varkappa_{25} = 2{,}95 \times 10^{-5}$. Die Selbstionisation der Nitrokörper ist in erster Linie auf eine Umlagerung in die sauren Isonitrokörper zurückzuführen. — 13. *Aceton:* $\varkappa_{25} = 0{,}227 \times 10^{-6}$; *Acetylaceton:* $\varkappa_{25} = 1{,}59 \times 10^{-5}$. Beide Modifikationen können Wasserstoffionen entsenden.

Die Ionisation ist bei dem ersten Gliede einer homologen Reihe am stärksten.

Während die meisten Substanzen ein Leitvermögen von der Größenordnung 1 bis 5×10^{-7} besitzen, fallen Formamid, Acetamid, Nitrosodimethylin, Acetylaceton, Ameisensäure, HNO_3, H_2SO_4, $SbCl_5$ heraus und nähern sich den geschm. Salzen. Diese Lösungsmittel sind zugleich gute Ionisatoren. Da die genannten organischen Substanzen ihr Leitvermögen bei fortschreitender Reinigung stark verminderten, müssen die organischen — sogen. indifferenten — Stoffe ebenfalls Ionen abspalten können. Die organischen Rkk., ihre Prodd., Ausbeuten und Geschwindigkeiten können durch diese, nur durch das Leitvermögen nachzuweisenden Verunreinigungen erheblich beeinflußt werden.

Die Eigenleitfähigkeit ist eine konstitutive Eigenschaft, die bei Stoffen mit OH- u. CO-Gruppen am stärksten ist. Das Leitvermögen kann häufig dazu dienen, Umlagerungen organischer Substanzen zu konstatieren.

Die *Dielektrizitätskonstante* geht von allen herangezogenen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ionisationskraft am besten parallel. Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten, der dissociierenden Kraft einer Fl. und verschiedenen physikalischen Konstanten (latente Verdampfungswärme, VAN DER WAALSsche Konstante a, Molekularvolumen beim Kp., kritischer Druck, absolute Wärmeleitungsfähigkeit) wird konstatiert. — Die Dielektrizitätskonstanten werden vom Vf. bei 20° nach DRUDE bestimmt (Z. f. physik. Ch. **40**. 635; C. **1902**. II. 1) u. auf die von DRUDE genau untersuchten Fll. u. Gemische zurückgeführt.

1. *Thioessigsäure:* DE. = 12,8; *Essigsäureanhydrid:* DE. = 17,9; *Isobuttersäureanhydrid:* DE. = 13,6; *Maleïnsäureanhydrid:* DE_{60}. = 50,0; *Citrakonsäureanhydrid:* DE_{20}. = 39,5. — 2. *Acetylchlorid:* DE. = 15,5; *Acetylbromid:* DE. = 16,2; *Bromacetylbromid* = 12,4. — 3. *Formamid:* DE. = >84; *Acetamid:* DE_{83}. = 59,1 (geschmolzen), $DE_{77,2}$ = 59,2 (überschmolzen), DE_{20}. = 4,0 (fest). — 4. *Chlorameisensäureäthylester:* DE. = 11,0; *Cyanessigsäuremethylester:* DE. = 28,8; *Cyanessigsäureäthylester:* DE. = 26,2; *Benzoylessigsäureäthylester:* DE. = 9,2; *Malonsäuredimethylester:* DE. = 10,3; *l-Äpfelsäuredimethylester:* DE. = 9,3; *Salpetersäureäthylester:* DE. = 19,4; *Schwefelsäuredimethylester:* DE. = 46,5; *Borsäuremethylester:* DE. = 8,0. — 5. *Paraldehyd:* DE. = 11,8; *Salicylaldehyd:* DE. = 13,9; *Anisaldehyd;* DE. = 15,5. — 6. *Dimethylsulfid:* DE. = 6,2; *Methylal:* DE. = 2,7; *Aceton:* DE. = 20,5—20,8; *Mesityloxyd:* DE. = 15,1; *Acetylaceton:* DE. = 25,1. — 7. *Acetonitril:* DE. = 35,8; *Propionitril:* DE. = 27,2; *Glykolsäurenitril:* DE. = 67,9; *Milchsäurenitril:* DE. = 37,7; *Acetylmilchsäurenitril:* DE. = 18,9; *Bernsteinsäurenitril:* DE. = 57,3; *Benzylcyanid:* DE. = 16,7. — 8. *Methylrhodanid:* DE. = 35,9; *Methylsenföl:* DE_{37}. = 19,7; *Äthylrhodanid:* DE. = 26,5; *Äthylsenföl:* DE. = 19,4; *Phenylsenföl:* DE. = 11,0. — 9. *Nitromethan:* DE. = 38,2; *Tetranitromethan:* DE. <2,2; *Nitrosodimethylin:* DE. = 53,3; *Äthylaldoxim:* DE. = 3,4; *Quecksilberdiäthyl:* DE. = 2,1; *Sulfurylchlorid:* DE. = 8,5; *Chromylchlorid:* DE. = 2,6; $AsCl_3$: DE. = 12,8; $AsBr_3$: DE_{25}. = 9,3 (überschmolzen); DE_{20}. = 3,4 (fest); H_2SO_4 (nicht ganz wasserfrei): DE. >84.

Beim Übergang von den freien SS. zu den Chloriden, Anhydriden u. Amiden steigt die DE. Die Amide haben die höchsten Konstanten. Ersatz eines H in einem KW-stoff durch OH, CN, CNS, NCS steigert die Konstante ebenfalls (wie die Dissociationskonstante der SS.). Die Wirkung der verstärkenden Gruppen kann sich addieren. Die Einführung der ersten CH_3-Gruppe erniedrigt die Konstante um etwa 50, die der zweiten um etwa 10. Man kann nach diesen Regeln die Dielektrizitätskonstanten von Substanzen, die für Messungen ungeeignet sind, mit einiger Wahrscheinlichkeit schätzen. (Z. f. physik. Ch. **46**. 103—88. [August 1903.] Riga. Phys.-chem. Lab. Polytechn.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Smirnoff, *Über die Anlagerung von unterchloriger Säure an Allenkohlen-*

wasserstoffe. Auf Veranlassung von FAWORSKY untersuchte Vf. die Anlagerung von 2 HClO an Allylen u. α-Dimethylallylen. Aus Allylen bildet sich als Hauptprod. Monochloracetylcarbinol, $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2OH$, aus Dimethylallylen: $(CH_3)_2 \cdot COH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Als Nebenprodd. scheinen fast alle der Theorie nach zu erwartenden Verbb. sich zu bilden, doch wurde bisher mit Sicherheit bei der Rk. mit Allylen nur noch symmetrisches Dichloraceton nachgewiesen, mit Dimethylallen die Verb. $(CH_3)_2COH \cdot CCl_2 \cdot CH_2OH$ isoliert, sowie die B. von $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ als wahrscheinlich hingestellt. Das Einwirkungsprod. von 1 HClO auf Allylen, α-Chlorallylalkohol, wurde gleichfalls isoliert und nachgewiesen, daſs durch Einw. von 1 HClO auf letztere Verb. als Hauptprod. wiederum Monochloracetylcarbinol entsteht. Die einzelnen Phasen der Rk. sind somit aufgeklärt und ferner ist bewiesen daſs die Regel von MARKOWNIKOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **8**. 25), welche von KRASSUSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 1; C. **1901**. I. 995) und WITTORF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 109; C. **1900**. II. 29) bestätigt worden ist, auf Allene nicht ausdehnbar ist.

Experimenteller Teil. *Allylen* wurde nach GUSTAVSON und DEMJANOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 615), jedoch statt aus Tribromhydrin und KOH, aus Trichlorhydrin und NaOH dargestellt, wodurch die Ausbeute vergröſsert wurde. Allylen u. 1%ige, in konz. Glaubersalzlsg. gelöste HOCl wurden zur Rk. gebracht und die Reaktionsmasse, $5^1/_2$ l, mit Ä. erschöpfend ausgeschüttelt; es resultierten 30 g Rohprod. Die Mutterlauge wurde bei vermindertem Druck eingeengt, mit Glaubersalz gesättigt und ausgeäthert, wobei fernere 22 g Kristalle und 2 g Sirup erhalten wurden. Obige 30 g wurden bei vermindertem Druck fraktioniert; hierbei werden unter starker HCl-Ausscheidung und Zers. erhalten: 11 g *symmetrisches Dichloraceton*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$, F. 42,5°, Kp. 172°, als Hauptprod., 2 g einer Fraktion 100—125°, welche mit salzsaurem Hydroxylamin *Methylglyoxim* ergaben. Die letztere Verb. ist wohl auf Kosten des ursprünglich gebildeten Chloracetylcarbinols entstanden, da diese Verb. sich oberhalb 74° zers. und gleichfalls Methylglyoxim mit Hydroxylamin bildet. Aus der Mittelfraktion 125—140° wurde *α-Chlorallylalkohol* isoliert.

Die oben erwähnten 22 g Kristalle werden aus A. umkristallisiert und stellen *Monochloracetylcarbinol*, F. 74°, vor. Der F. sinkt übrigens bedeutend mit der Zeit infolge Zers. Nur in verd. Lsg., 4—5 g Stoff in 1 l W., A., Ä. u. anderen Lösungsmitteln ist die Verb. beständig. Sie reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte, gibt eine kristallisierte Verb. mit Natriumbisulfit. Mit Phenylhydrazin entstehen, vom beigemengten Harz nicht zu isolierende, goldgelbe Kristalle. Mit Essigsäureanhydrid entsteht der *Ester* $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3$, Kp_{12}. 108—109°, welcher gleichfalls durch Anlagerung von HClO an den Essigsäure-α-chlorallylester entsteht.

Schlieſslich vermutet Vf. in obigen 2 g Sirup *Dichlorglykol*, $CH_2OH \cdot CCl_2 \cdot CH_2OH$. Der quantitative Verlauf ist bei Allylen etwa: 50% bilden Chloracetylcarbinol, 15% symm. Dichloraceton u. 10% verbinden sich mit nur 1 HClO, hauptsächlich α-Chlorallylalkohol gebend. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 854—72. 3/1. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

C. Kukuritschkin, *Darstellung und Eigenschaften des symmetrischen Dimethylallens.* Die Unters. wurde auf Veranlassung von FAWORSKY ausgeführt. Sekundärer Trichloramylalkohol, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, wurde nach NORTON u. NOYES (Amer. Chem. J. **10**. 430) mit PCl_5 unter Eiskühlung behandelt und das entstandene Prod. fraktioniert. Die hochsiedenden Fraktionen sind ziemlich reines Tetrachlorpentan, die niedriger sdd. ergeben eine ungesättigte Verb., wohl $C_5H_7Cl_3$, welche näher untersucht werden soll. Das Tetrachlorpentan, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, wurde nach GUSTAVSON mit Zinkstaub in 80% A. reduziert. Es ent-

stand *symmetrisches Dimethylallen*, Kp. 49—51°, D^0_0. 0,7217, D^{20}_0. 0,7024. Der Stoff reagiert nicht mit ammoniakalischer Kupferchlorürlsg. oder alkoh. Silbernitratlsg., ist also nicht ein monosubstituiertes Acetylenderivat. Nach FAWORSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**. 414. 553; **20**. 528; **23**. 283; **29**. 76) reagieren aus der Reihe C_nH_{2n-2} trisubstituierte Acetylene und Allene mit Na unter B. von Verbb., welche mit CO_2 carbonsaures Na geben. Der vorliegende KW-stoff bildet bei dieser Rk. *Propylacetylencarbonsäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H$. Falls die Struktur richtig angenommen ist, muſs die Verb. ferner mit alkoh. Alkali, nach FAWORSKY, *Methyläthylacetylen*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CH_3$, bilden, was ebenfalls zutrifft. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 873—82. 3/1. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

L. Bouveault u. **G. Blanc**, *Darstellung der primären Alkohole aus den korrespondierenden Amiden.* Die Leichtigkeit, mit der sich die Säureester zu den entsprechenden AA. reduzieren lassen (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 60; C. **1903**. II. 551), veranlaſste die Vff., auch die Säureamide der gleichen Behandlung mit Na und absol. A. zu unterwerfen. Sie erhielten bei der Reduktion des Capron-, Pelargon- und Phenylessigsäureamids tatsächlich die korrespondierenden AA., jedoch nur in einer Ausbeute von 25—30%:

$$R \cdot CONH_2 + 4Na + 4C_2H_5OH = R \cdot CH_2OH + 4NaOC_2H_5 + NH_3.$$

Wahrscheinlich ist die Rk.: $R \cdot CONH_2 + 4H = R \cdot CH_2NH_2 + H_2O$ die Ursache der schlechten Ausbeute, indem durch das bei derselben entstehende W. ein groſser Teil des Amids verseift wird. — *n. Hexylalkohol*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2OH$, Kp. 156°; Phenylurethan, F. 42°, ll. in A., Ä., PAe. — *n. Nonylalkohol*, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2OH$, Kp. 215°; Phenylurethan, F. 59°, ll. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von k. PAe. — *Phenyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Kp. 212—215°; Phenylurethan, F. 80°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 148—50. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

V. Grignard, *Neues Verfahren zur Synthese der tertiären Alkohole mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen.* Vf. hatte beabsichtigt, von den Verbb. RCOOMgX ausgehend, diese durch Einw. eines weiteren Mol. RMgX in die Verbb. $RR'C(OMgX)_2$ überzuführen, um durch Hydrolyse der letzteren zu den Ketonen $R \cdot CO \cdot R'$ zu gelangen. Zu diesem Zweck stellte er zunächst auf übliche Weise die Verb. RCOOMgX unter Eiskühlung dar, setzte ein weiteres Mol. R'MgX in der Kälte zu, beendigte die Rk. auf dem Wasserbade und zersetzte die M. durch W. und verd. H_2SO_4. Es entstand jedoch in keinem Falle das erwartete Keton, sondern in guter Ausbeute der tertiäre A. $RR'_2C \cdot OH$, dessen B. wie folgt zu erklären ist:

$$RCOOMgX + R'MgX = RR'C(OMgX)_2;$$
$$RR'C(OMgX)_2 + R'MgX = RR'_2C \cdot OMgX + (MgX)_2O.$$

Man gelangt also zum gleichen Resultat wie bei der Verwendung von Säureestern, spart also die Isolierung und Esterifizierung der SS. — *Diäthylisoamylcarbinol*, bewegliche Fl. von angenehmem, erfrischendem Geruch, Kp_{15}. 83—86°, D^0. 0,852, $D^4_{10,4}$. 0,844, n_D = 1,44092. *Acetat*, Kp_{14}. 93—94°. — *Isobutyldiisoamylcarbinol*, wenig bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp_{15}. 126—129°, D^0. 0,8498, $D^4_{10,4}$. 0,8416, n_D = 1,44864. — *Phenyldiäthylcarbinol*, ziemlich bewegliche Fl. von etwas scharfem Geruch, Kp_{11}. 101—102°, erstarrt bei —17° noch nicht, D^0. 1,0029, D^0_{11}. 0,9936, n_D = 1,52672. Gleichzeitig mit letzterem A. entsteht in ziemlich reichlicher Menge *Äthyldiphenylcarbinol*, F. 92°, Kp_{14}. 170—172°, dessen B. noch aufzuklären ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 152—54. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Bloch, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige einwertige Alkohole.*

(Forts. von S. 507.) *Cholesterinphenylurethan*, $C_{26}H_{42}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder $C_{27}H_{45}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht trotz des hohen Kohlenstoffgehaltes des Cholesterins (vgl. das Myricylphenylurethan, l. c.) leicht durch Erhitzen von Cholesterin mit Phenylisocyanat auf 180°, Nadeln, F. 168—169°, ll. in k. A., Chlf., CS_2, Bzl., wl. in k. A., leichter in h. A., Holzgeist und PAe., $[\alpha]_D^{19} = -28{,}89°$ (in 2,07 %ig. Bzl.-Lsg.), gibt mit konz. H_2SO_4 eine orangegelbe, nach 15—20 Minuten in Braun übergehende Färbung, mit dem HESSE-SALKOWSKI- u. LIEBERMANNschen Reagens die Farbenrkk. des Cholesterins, aber in schwächerem Maſse. Liefert beim Erhitzen im Probierröhrchen ein bei 68—70° schm. weiſses Sublimat, welches wahrscheinlich mit dem beim Erhitzen unter Druck entstehenden Körper identisch ist. Beginnt sich bei 280° unter Entw. von CO_2 zu zers.; neben Anilin und Diphenylharnstoff wurde ein anscheinend mit Cholesterin nicht identischer Körper vom F. 138—140° erhalten. Zers. sich beim Erhitzen im Vakuum unter B. von Diphenylharnstoff. Liefert beim Erhitzen auf 350° im Rohr CO_2, Anilin und einen *KW-stoff* $C_{26}H_{42}$ oder $C_{27}H_{44}$, Nadeln aus A., F. 75,5°, $[\alpha]_D = -97{,}85—98°$ (in 2,08 %ig. Bzl.-Lsg.), —100,25° bei einer zweimal geringeren Konzentration, gibt mit konz. H_2SO_4 eine citronengelbe, bald bräunlich werdende Färbung und mit dem HESSE-SALKOWSKI- und LIEBERMANNschen Reagens die Farbenrkk. des Cholesterins in verstärktem Maſse. Die Verss., diesen KW-stoff mit einem der bis jetzt aus dem Cholesterin dargestellten zu identifizieren, gelangen nicht. Durch Erhitzen mit NH_3 unter Druck wird das Cholesterinphenylurethan in CO_2, Anilin und Cholesterin gespalten, ebenso durch 50 %ig. Kalilauge, während Barytw. und 10 %ig. Kalilauge ohne Einw. sind, und Anilin die Verb. nur teilweise unter B. von Diphenylharnstoff und Cholesterin zers. Das durch NH_3 regenerierte *Cholesterin* zeigte das $[\alpha]_D^{19} = -40{,}46°$ (in 1,85 %ig. Chlf.-Lsg.), ein zweimal aus A. umkristallisiertes Handelsprod. das $[\alpha]_D^{19} = -40{,}37°$ (in 1,80 %ig. Chlf.-Lsg.). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 71—76. 20/1. Nancy. Lab. f. pharm. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Z. Pogorjelsky, *Über einige Umwandlungen des bisekundären γ-Oktylglykols (γ-Tetramethylbutylenglykols)*. Es war Vf. nicht gelungen in der Unters. über Diisokrotyl u. Diisobutenyl (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 977; C. **99**. I. 773) obige Verb. zu erhalten, sondern es entstand stets das entsprechende Oxyd. Vf. hat nun den *γ-Tetramethylbutylenglykol*, *2,5-Dimethylhexandiol-(2,5)*, aus Magnesiummethyljodid und Bernsteinsäurediäthylester hergestellt. Die Verb. sublimiert oberhalb ihres F. u. ist so am bequemsten rein zu erhalten. F. 88,5—89°. ZELINSKY gibt den F. der auf andere Art dargestellten Verb. zu 92—93° an. Der Glykol wird durch H_2SO_4, HCl und Eg., letztere erst bei 125°, in das Oxyd, $(CH_3)_2 \cdot \overset{\overset{\displaystyle O}{\frown}}{C(CH_2)_2 \cdot C} \cdot (CH_3)_2$, verwandelt. Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 100° ein Gemisch von vorherrschend Mono- neben Diester. Dieses Gemisch bildet mit Essigsäure bei 125° ebenfalls das Oxyd Wss., konz. Pottaschelsg. ist auch bei 100° ohne Einw. auf den Glykol.

Nach Feststellung dieser Eigenschaften des Glykols gelang es Vf., aus dem *2,5-Dibrom-2,5-dimethylhexan* durch 3—5 %ige, wss. Pottaschelsg. in der Kälte denselben zu erhalten. Durch obiges Verhalten des Glykols gegen SS. und Wasser (Pottaschelsg.) ist Vf. genötigt, einzelne seiner in der früheren Arbeit (l. c.) gegebenen Schemata zu modifizieren. Wegen dieser, die einzelnen Phasen betrachtenden Ausführungen sei aufs Original verwiesen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 882—96. 3/1. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.)

DAUGE.

Jan v. Zawidski, *Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3325; C. **1903**. II. 1165.) Bei der Berechnung von $K_{OH} = 32{,}0 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-14} = 4{,}84 \cdot 10^{-13}$ aus der Hydrolyse von Salzen der Kakodyl-

säure bei 0° ist versehentlich die Konstante der Hydrolyse mit K des W. bei 25° ($k_{25} = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$) statt bei 0° ($k_0 = 0{,}13 \cdot 10^{-14}$) multipliziert worden, so daß KOH bei 0° $= 32{,}0 \cdot 0{,}13 \cdot 10^{-14} = 4{,}15 \cdot 10^{-14}$ wird. Hiernach ist der Satz über den Temperatureinfluß hinfällig geworden. Der übrige Teil der Unters. wird in keiner Weise dadurch tangiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 153—54. 23/1. 1904. [25/12. 1903.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) MEUSSER.

Roux, *Neue sich von den Zuckern ableitende Basen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1903**. I. 1305.) Nachzutragen ist folgendes. Arabinamin. *Arabinamin* löst, im Gegensatz zum Glucamin, $Fe(OH)_3$ nicht und bildet mit $CuSO_4$ keine kristallinische Kupferverb., gibt mit $HgCl_2$ erst nach einigen Augenblicken einen weißen, amorphen Nd., vereinigt sich mit Kalk zu einer Verb., die durch W. gespalten wird und in A. unl. ist. Verhält sich Natriumhypobromit gegenüber wie das Glucamin. — Oxalat, $[\alpha]_D = -13{,}5°$ (in 5%ig. wss. Lsg.). — Das Sulfat ist sirupös. — Xylamin. *Xylamin* bildet mit Silberoxyd und Kalk Verbb., die in A. l. sind. — Chlorhydrat, $C_5H_{11}O_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$, prismatische, zerfließliche Nadeln aus Holzgeist, ll. in A. und Holzgeist. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 160—85. Febr.) DÜSTERBEHN.

W. Marckwald, *Asymmetrische Synthese. Darstellung der l-Valeriansäure.* Das Problem der „asymmetrischen Synthese" (E. FISCHER) ist bisher trotz der Verss. von KIPPING, E. FISCHER u. SLIMMER und anderen nicht gelöst. Der Vf. kommt, von einem neuen Gesichtspunkt ausgehend, zum Ziel. SS. von der Form der schwefligen S. bilden zwei Reihen saurer Salze; aus der gesättigten Lsg. scheidet sich aber stets nur eines aus. Ebenso bestehen von einer S. wie der *Methyläthylmalonsäure* zwei Arten von sauren Salzen, die Spiegelbildisomere sind, sich aber aus der Lsg. in gleichen Mengen abscheiden. Bildet man hingegen das saure Salz einer optisch-aktiven Base, so sind die beiden Formen verschieden l., und man erhält nur das eine Salz.

Die sauren Salze der Malonsäurereihe spalten wie die SS. beim Erhitzen leicht CO_2 ab, u. zwar wird hauptsächlich die freie Carboxylgruppe abgespalten werden, so daß je nach der Konstitution des Alkaloidsalzes rechts- oder linksdrehende S., in diesem Falle Valeriansäure, in überwiegender Menge entsteht.

Vf. benutzt das *Brucinsalz* der *Methyläthylmalonsäure*, das sich bei ca. 170° unter CO_2-Entw. verflüssigt. Der in w. W. gel. Rückstand wird mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt und die Valeriansäure mit W.-Dampf abgeblasen. Das Produkt siedet bei 174°; $\alpha_D = -1{,}7°$; d. h. es enthält 10% *l-Valeriansäure*. Bei der hohen Temperatur kann die Alkaloidgruppe gewandert sein, kann Racemisierung eingetreten sein, und braucht nicht nur die freie Carboxylgruppe abgespalten zu sein; daher die geringe Drehung. Das Ag-Salz der Valeriansäure hatte die theoretische Zus. und die früher für ein *d,l*-Gemisch bestimmte Löslichkeit. Die aus dem Ag-Salz abgeschiedene S. enthielt ca. 16% überschüssige *l*-Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 349—54. 6/2. [25/1.*] Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

Richard Ehrenfeld, *Über die Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen.* WAGNER und HILDEBRANDT haben angenommen (S. 359), daß Vf. auf Grund maßanalytischer Bestst. eine Abspaltung von H aus Methylengruppen behaupten wolle, aber ihm haben derartige Verss. nur den Gedanken nahe gelegt, daß dieser Fall eintreten könnte; den experimentellen Beweis wollte er durch Leitfähigkeitsmessungen erbringen. Inzwischen ist er aber von der obigen Anschauung zurückgekommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 83—84. 23/1. [2/1.] Brünn. Lab. d. k. k. techn. Hochschule.) MEUSSER.

Julien Rabischong, *Einwirkung der Diazochloride auf die Oxalessigester.* Durch Einw. von Diazobenzolchlorid (aus 9,30 g Anilin, 25 ccm 40%ig. HCl, 150 ccm W. und 6,9 g $NaNO_2$) auf die äquimolekulare Menge (18,8 g) Oxalessigsäureäthylester, gemischt mit einer Lsg. von 90 g Na-Acetat in 200 g W. bei 0° entsteht das *β-Phenylhydrazon des Oxalessigsäureäthylesters* (WISLICENUS und JENSEN. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3450; C. **93**. I. 87), $C_{14}H_{16}O_5N_2$ (I.), gelbrote Kristalle aus A., F. 72—73°, l. in wss. Natronlauge und Sodalsg., gibt die v. PECHMANNsche Hydrazork. Eine Kaliumverb. dieses Hydrazons durch Einw. von metallischem K auf die alkoh. Lsg. herzustellen, gelang nicht, dagegen bildete sich, wenn das K durch Na ersetzt wurde, die korrespondierende Na-Verb. als gelbbraune, zerfliefsliche, in W. sll. M. Auf Zusatz einer zur völligen Sättigung des Na unzureichenden Menge von HCl zu der wss. Lösung dieser Na-Verb. schied sich das isomere *α-Phenylhydrazon des Oxalessigsäureäthylesters*, $C_{14}H_{16}O_5N_2$ (I.), Kristalle, F. 126—127°,

I. $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ und $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot C(=N \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$

ab. — *Phenylhydrazon des Oxalessigsäuremethylesters*, $C_{13}H_{14}O_5N_2$, hellgelbe Kristalle aus Xylol, F. 104—105°. — *β-o-Tolylhydrazon des Oxalessigsäureäthylesters*, $C_{15}H_{18}O_5N_2$, gelbe Kristalle aus A., F. 86—87°. *α-Verb.*, Kristalle, F. 155—156°. — Besitzen die oben beschriebenen Körper tatsächlich die Hydrazo- und nicht die Azoformel, so müssen sie bei weiterer Einw. von Diazochloriden Formazylderivate (s. folgendes Ref.) liefern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 76—83. 20/1. Nancy. Chem. Lab. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Julien Rabischong, *Einwirkung der Diazochloride im Überschufs und in alkalischer Lösung auf den Oxalessigester.* Durch Einw. von 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol. Oxalessigsäureäthylester, gel. in einer der HCl der Diazolsg. genau entsprechenden Menge Natronlauge, bei 0°, Aufnehmen des Reaktionsprod. in Bzl. und Umkristallisieren der sich aus der Bzl.-Lsg. abscheidenden Kristalle aus A., erhielt, Vf. *Diphenylformazylameisensäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_2N_4$:

$$C_2H_5COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + C_6H_5N : N \cdot OH =$$
$$C_2H_5COO \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + H_2O,$$
$$C_2H_5COO \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH + H_2O =$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(N : N \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH + 2CO_2 + H_2.$$

Dunkelrote Kristalle, F. 116—117°, l. in Natronlauge, färbt sich mit HCl blau, dann violett, auf Wasserzusatz rot. Die anfangs gelbe Lsg. in Natronlauge wird durch Mineralsäuren violett gefärbt. — *o-Ditolylformazylameisensäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_2N_4$, F. 99—100°, färbt sich mit HCl intensiv violett, auf Wasserzusatz rot. Die gelbe, alkal. Lsg. wird durch Mineralsäuren violett, durch Essigsäure rot gefärbt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 83—86. 20/1. Nancy. Chem. Lab. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Julien Rabischong, *Einwirkung der Tetrazochloride auf die Oxalessigester.* Über die vorliegende Arbeit ist in der Hauptsache bereits früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 982; C. **1902**. II. 1174) berichtet worden. Nachzutragen ist folgendes. Das *Diphenyldihydrazon des Oxalessigsäureäthylesters* gibt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine rasch in Rot übergehende blaue Färbung. Es ist l. in ätzenden und kohlensauren Alkalien; auf Zusatz von Mineralsäuren fällt aus diesen Lsgg. eine amorphe, dickliche, nicht kristallisierbare M. aus. Durch Einw. von Kaliumäthylat auf die Xyllsg. des Dihydrazons liefs sich eine Kaliumverb. nicht gewinnen. — *Diphenyldihydrazon des Oxalessigsäuremethylesters*, $C_{21}H_{22}O_{10}N_4$, mikrokristallinisches,

rotes, etwas lichtempfindliches Pulver aus Anilin oder Nitrobenzol, zers. sich vor dem Schm. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 87—91. 20/1. Nancy. Chem. Lab. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Julien Rabischong, *Einwirkung des Diazobenzolchlorids auf die substituierten Oxyfumarsäureester.* Um endgültig die Frage zu entscheiden, ob den in den vorstehenden Reff. beschriebenen Verbb. die Azo- oder Hydrazoform zukommt, hat Vf. die Einw. der Diazochloride auf substituierte Oxalessigester studiert. Für den Fall, daſs in den erwähnten Verbb. Azokörper vorliegen, müſsten die Diazochloride mit den substituierten Oxalessigestern unter Bildung von gemischten Azokörpern $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CR(N:N \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ reagieren. Läſst man jedoch auf den *α-Acetyl-β-oxyfumarsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C(OH):C(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$ (NEF, LIEBIGs Ann. **276**. 217; C. **93**. II. 565) Diazobenzolchlorid in essigsaurer Lsg. einwirken, so erhält man das oben beschriebene *β-Phenylhydrazon des Oxalessigsäureäthylesters*, $C_{14}H_{16}O_5N_2$, vom F. 72—73°, welches seinerseits bei der Einw. von Phenylhydrazin in der Kälte sich in das isomere *α-Phenylhydrazon* vom F. 126—127° umlagert, in der Hitze aber das *Diphenyldihydrazon des Oxalessigsäureäthylesters* vom F. 154—155° liefert. Die durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf Oxalessigsäureäthylester und α-Acetyl-β-oxyfumarsäureäthylester entstehenden Körper sind also identisch und repräsentieren beide das Phenylhydrazon des Oxalessigesters. — Bei der Einw. von Diazobenzolchlorid auf *Acetoxyfumarsäureäthylester*, $C_2H_5COO \cdot C(OCOCH_3):CH \cdot COOC_2H_5$ (NEF, l. c.) in essigsaurer Lsg. entstehen *Diphenylformazyloxalsäureäthylester*, $C_{17}H_{16}O_2N_4 = C_2H_5COO \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, F. 144—145°, und eine Verb. vom F. 129—130°, unl. in A., l. in Bzl., deren Zus. und Konstitution nicht ermittelt werden konnte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 91—96. 20/1. Nancy. Chem. Lab. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Emil Votoček, *Über die Isorhodeose, die zweite Methylpentose aus Convolvulin.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **27**. 15; C. **1902**. II. 1361) erbringt Vf. den Nachweis, daſs die Isorhodeose eine Methylpentose ist. Die aus dem Lakton der Isorhodeonsäure durch Reduktion mit Na-Amalgam gewonnene sirupöse Isorhodeose wird nach langem Austrocknen über H_2SO_4 als starre, unbewegliche M. erhalten, die bei der Dest. mit 12%ig. HCl Methylfurol liefert und 90% Methylpentose enthält. Auch die Elementarzus. des Phenylosazons entspricht der einer Methylpentose. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. $= +20{,}3°$. Das p-Bromphenylosazon stellt gelbe, gut ausgebildete Kristalle dar vom F. 183—184°. Vf. schlieſst aus dem Drehungsvermögen und dem Verhalten der „rohen" Rhodeose bei der Überführung in Hydrazone, daſs sich in ihr 1 Mol. Rhodeose und 2 Mol. Isorhodeose befinden. Aus einem quantitativen Vergärungsvers. mit dem aus Convolvulin dargestellten Zuckersirup folgert Vf. ferner, daſs in diesem Sirup 1 Mol. Glucose, 1 Mol. Rhodeose und 2 Mol. Isorhodeose vorhanden sind. Aus dem Drehungsvermögen des Zuckersirups (40,5) würde sich für die Isorhodeose $[\alpha]_D$ auf 22,6° berechnen, ein dem experimentell gefundenen hinreichend nahekommender Wert. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 209—12. Januar. Prag. Vers.Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

A. Seyewetz u. **Gibello**, *Synthese von Zuckern aus Trioxymethylen und Natriumsulfit.* Erhitzt man eine Lsg. von Trioxymethylen in Natriumsulfitlsg., so erhält man, je nach dem Mengeverhältnis der beiden Körper, eine farblose, gelbe oder stark nach Karamel riechende braune, zuckerartige Substanz. Die beste Ausbeute wurde erzielt, wenn eine 10%ig. Natriumsulfitlsg., die zwanzigmal weniger Trioxymethylen als Natriumsulfit enthielt, 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt wurde. Eine Verstärkung der Trioxymethylenmenge bei gleichbleibendem Sulfitgehalt ver-

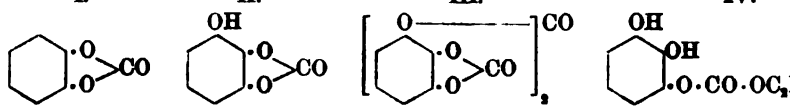
ringerte die Ausbeute. So sank letztere auf $^2/_3$ herab, wenn gleiche Mengen von Trioxymethylen und Sulfit, gel. in der fünffachen Menge W., verwendet wurden; im letzteren Fall mußte bis zur Beendigung der Rk. 45 Min. lang gekocht werden. die Reaktionsfl. blieb aber farblos. Die Unters. der aus den verschiedenen Reaktionsprodd. dargestellten Osazone ergab, daß beim Kochen der Trioxymethylennatriumsulfitlsgg. ein Gemisch von zuckerartigen Verbb. entsteht, in dem bis jetzt *Formose* u. *Glycerose* nachgewiesen werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 150—52. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Traube, *Die Gewinnung der Xanthinbasen auf synthetischem Wege.* Nach einem geschichtlichen Überblick über die Entdeckungen in der Gruppe der Xanthinbasen erläutert Vf. die Beziehungen dieser Basen zur Harnsäure und die von ihm selbst ausgeführten Synthesen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 5—15. [7/1.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Br. Pawlewski, *Kondensation der Oxime mit Senfölen.* Diese Rk. verläuft, falls sie nicht in der Kälte und unter Verd. mit Bzl., Toluol oder dergl. ausgeführt wird, sehr heftig und ergibt nur verschmierte Harze. Auch im anderen Fall ist ihr Verlauf nicht einheitlich; neben Schwefel und Prodd. noch klar zu stellender Natur bilden sich Körper von der Zus. der *Thioharnstoffe*, die aber mit den bekannten Vertretern dieser Körperklasse meist nicht identisch sind; vielleicht liegen *Stereoisomere* oder *Tautomere* der gewöhnlichen Thiocarbanilide vor. — Aus einer Toluollsg. von Phenylsenföl und α- oder β-Benzaldoxim schieden sich innerhalb 2 Wochen, neben Schwefel, Blättchen von *Thiocarbanilid*, $CS(NH\cdot C_6H_5)_2$, zu 40 bis 50% der Theorie aus. — *Verbindung* $C_{14}H_{14}N_2S$, aus Benzaldoxim und o-Tolylsenföl in Bzl. Kurze schimmernde Nädelchen aus A.; F. 166—168° (*symm.* Phenyl-o-tolylthioharnstoff schm. bei 139°). — Die analoge Verb. aus p-Tolylsenföl, die zu 60—70% der Theorie entstand, kristallisierte aus A. in derben Nadeln vom F. 176 bis 178° (der normale Thioharnstoff schm. bei 142°). — *Verbindung* $C_{17}H_{24}N_2S$, aus Kampferoxim und Phenylsenföl in nur geringer Menge erhältlich; Blättchen und derbe Nadeln aus A.; F. 150—152°. Für den Phenylkampfylsulfoharnstoff haben GOLDSCHMIDT und SCHULHOF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 712) den F. 118° angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 158—60. 23/1. 1904. [Dez. 1903.] Lemberg. Techn. Hochschule.) STELZNER.

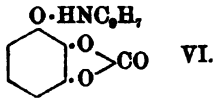
A. Einhorn, J. Cobliner und **H. Pfeiffer**, *Über das Pyrogallol.* Aus einer früheren Unters. von EINHORN (LIEBIGs Ann. **300**. 135; C. **98**. I. 1020) folgt, daß einwertige Phenole ausschließlich Carbonate des Typus $CO(OR)_2$ liefern; zweiwertige Phenole dagegen geben bei o-Stellung der OH-Gruppen monomolekulare, innere Carbonate der Form I., bei m- und p-Stellung Verbindungen des Typus $\left[C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CO\\ O\end{matrix}\right]_x$. — Aus *Pyrogallol*, $C_6H_3(OH)_3^{1,2,3}$, u. Phosgen wurden das (innere) Pyrogallolcarbonat (II.) und dessen Kohlensäurederivat, das Dipyrogalloltricarbonat (III.), gewonnen. Ersteres schmeckt süß u. verhält sich dem Brenzkatechincarbonat sehr ähnlich. Mit AA., sowie primären und sekundären Aminen liefert es Pyrogallolkohlensäureester, bezw. -amide (IV.), welche sämmtlich die für Brenzkatechin-

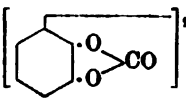
I. II. III. IV.

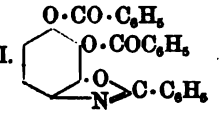


derivate typische grüne $FeCl_3$-Rk. zeigen und deshalb 2 freie OH-Gruppen in

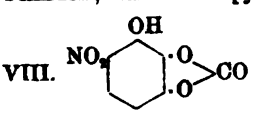
o-Stellung enthalten müssen. Mit tertiären Aminen entstehen Additionsprodd., z. B. das Chinolinderivat (V.). Die Verb. aus Triäthylamin enthält auf 1 Mol. Base 2 Mol. Carbonat; sie kann $CO<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>C_6H_3\cdot O\cdot NH(C_2H_5)_3 + CO<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>C_6H_3\cdot OH$ formuliert oder aber als Oxoniumsalz (VI.) aufgefafst werden. — Beim Bromieren und Nitrieren von II. bilden sich je nach den Mengenverhältnissen die Mono- oder Disubstitutionsprodd. Das Mononitropyrallolcarbonat ist sehr beständig und geht erst durch Erwärmen mit W. oder bei der Einw. von Alkalien in ein Nitropyrogallol über; das Dinitroprod. zerfällt dagegen äufserst leicht in Dinitropyrogallol und CO_2. — Durch den Eintritt der Nitrogruppe verändert das Pyrogallol seine Eigenschaften völlig: Es bildet mit Ätzalkalien Salze und büfst die Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbieren, ein. Das Nitropyrogallol ist leicht acylierbar und gibt mit Dimethylsulfat einen bei 44° schm. Nitropyrogalloltrimethyläther, der nicht identisch ist mit dem von WILL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 608) durch Nitrieren von Pyrogalloltrimethyläther bereiteten Prod. der gleichen Zus. — Das aus dem Nitrokörper erhältliche Aminopyrogallol spaltet beim Erhitzen mit Benzoylchlorid HCl + H_2O ab u. geht in die Dibenzoylverb. (VII.) eines μ-Phenyldioxybenzoxazols

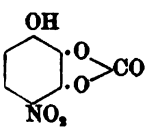
V. 

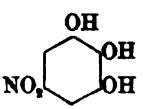
VI. 

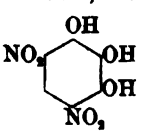
VII. 

über. Hieraus folgt, dafs die NH_2- und mithin auch die NO_2-Gruppe in o-Stellung zu einem Hydroxyl stehen müssen; bezüglich des Amino-(Nitro-)pyrogallolcarbonats ist aber noch die Entscheidung zwischen den Formeln VIII. und IX. zu treffen. Für das von BARTH (Monatshefte f. Chemie **1**. 1882) aus Pyrogallol und N_2O_3 in Ä. dargestellte, von dem bei 162° schm. Nitropyrogallol der Vff. verschiedene Derivat bleibt dagegen nur Formel X. übrig, u. der WILLsche Nitropyrogalloltrimethyläther mufs der Trimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_3^{1,2,3}(NO_2)^5$, dieser Verb. sein. — Das aus dem Dinitroprod. mit Sn + HCl erhältliche Diaminopyrogallol liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid das μ,μ'-Diphenylbenzoyloxydisoxazol (XII.), wodurch erwiesen ist, dafs sich die beiden Amino-(Nitro-)Gruppen in o-Stellung zu je einem Hydroxyl befinden; das Dinitropyrogallol mufs demnach Formel XI. besitzen. — Verss., die

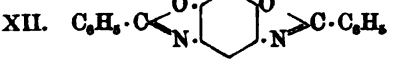
VIII. 

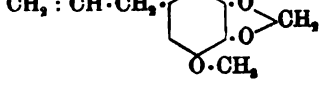
IX. 

X. 

XI. 

amidierten Pyrogallole durch Diazotieren und Verkochen in die entsprechenden Hydroxylderivate überzuführen, verliefen resultatlos, dagegen bildete sich (allerdings mit geringer Ausbeute) das gesuchte *vic.* Tetraoxy-, bezw. Pentaoxybenzol, als die Chlorhydrate der Aminoverbb. mit W. erhitzt wurden. Das 1,2,3,4-Tetraoxybenzol ist die bisher noch unbekannte, von CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2481) als *Apionol* bezeichnete Muttersubstanz des Apiols, welch letzteres nach THOMS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1714; C. **1903**. II. 113) Formel XIII. besitzt;

XII. 

XIII. 

es färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv blau, wird von Alkalien nicht verändert, absorbiert keinen Sauerstoff u. liefert mit Dimethylsulfat das Tetramethylapiol von CIAMICIAN

und SILBER (Ber. Dtsch. chem Ges. **29**. 1808; C. **96**. II. 436). — Das Pentaoxybenzol, welches durch die intensiv rotbraune $FeCl_3$-Rk. u. die grüne Farbe seiner alkal. Lsgg. charakterisiert ist, haben die Vff. in zu geringer Menge erhalten, als daſs eine sichere Identifizierung mit der Verb. möglich gewesen wäre, die WENZEL und WEIDEL (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte **1902**. II. 88; C. **1903**. II. 829) aus dem Diaminophloroglucintrimethyläther und Triaminoresorcindiäthyläther synthetisiert haben.

Zur *Darst. des Pyrogallolcarbonats* (II.) leitet man unter Eiskühlung u. ständigem Schütteln in eine Lsg. von 100 g Pyrogallol in 200 g Pyridin u. 400 g Xylol innerhalb 1 Stde. 80 g Phosgen ein und kocht dann 1 Stde. unter Rückfluſs. Nach dem Abheben des Xylols wird das Prod. allmählich in gekühlte verd. HCl eingetragen, der Nd. abfiltriert, die Lsg. ausgeäthert und der Rückstand der äth. Lsg. mit W. von etwas Pyrogallol befreit. Das hierbei ungel. Bleibende + Nd. stellen etwa 85 g schon nahezu reines Carbonat dar. Letzteres ist auch durch Erhitzen von 2 Tln. Pyrogallol mit 3,4 Tln. Phenolcarbonat auf 200°, bis das sich abspaltende Phenol überdestilliert ist, leicht erhältlich. Nadeln oder Tafeln aus Bzl.; F. 132 bis 133°; ll. in Ä., Aceton, Essigester, Eg., schwerer in Bzl., Chlf.,; wl. in k. W.: h. W. zers. momentan unter CO_2-Entw. und B. von Pyrogallol; Soda und Ätzalkalien zerstören das Carbonat ebenfalls; mit $FeCl_3$ tritt eine violettbraune, auf Zusatz von HCl verschwindende Färbung ein; $AgNO_3$ wird erst nach einigen Minuten zu Metall reduziert. — Die Darst. des *Dipyrogalloltricarbonats* (III.) ist ganz ähnlich derjenigen des Monocarbonats, nur wendet man hier 120 g Phosgen an. Blättchen aus viel Bzl.; F. 177°; wl. in A., Ä., Bzl.; sd. W., wie auch h. Sodalsg. zers. erst bei längerer Einw. — *Benzoylpyrogallolcarbonat*, $C_7H_3O_3 \cdot O \cdot COC_6H_5$, in Pyridin dargestellt; Warzen aus Bzl.; F. 149°; zeigt keine $FeCl_3$-Rk.; wird von k. NaOH nur langsam gel. und zers. — Durch Kochen mit AA. ist das Pyrogallolcarbonat in *Pyrogallolkohlensäureester*, $C_6H_3(OH)_2^{1,2}(O \cdot COOR)^3$, überführbar, die sich mit $FeCl_3$ grün färben. Methylester, $C_8H_8O_5$. Kriställchen aus Bzl. + Chlf.; F. 120°. — Äthylester, $C_9H_{10}O_5$. Nädelchen aus Chlf. + Lg.; F. 74°. — Die aus Pyrogallolcarbonat und Aminen erhältlichen *Pyrogallolkohlensäureamide* färben sich sämtlich mit $FeCl_3$ grün. — Das *Diäthylamid*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, bildet sich beim Vermischen von 1 g Carbonat und 1,5 g Diäthylamin unter Eiskühlung; rhombische Tafeln aus Sprit; F. 149°. — Das *Piperidid*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, muſs ebenfalls unter Eiskühlung dargestellt werden; Nadeln aus Essigester; F. 161°; wird von w. Alkalien unter Rotbraunfärbung zers. — Kocht man das Carbonat mit Anilin in Bzl. einige Stdn., so erhält man das *Anilid* $(HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, neben etwas *Diphenylharnstoff*, der bei wiederholtem Umlösen des Prod. aus Bzl. in Lg. bleibt. Nadeln; F. 141°; ll. in Ä., Essigester; wl. in Bzl., Lg. — Das *p-Phenetidid*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, entstand, neben in Ä. unl. *Di-p-äthoxyphenylharnstoff* vom F. 224°, als 2 g Carbonat u. 1,8 g p-Phenetidin auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nadeln aus Essigester + Bzl.; F. 162°; färbt sich mit Soda und verd. NaOH vorübergehend violett. — Die *Chinolinverb.*, $C_{16}H_{11}O_4N$ (V.), wird am besten in Ä. dargestellt; Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 103°. — *Triäthylaminderivat*, $C_{20}H_{23}O_8N$ (VI.). Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 111°; zers. sich an der Luft sehr rasch.

Löst man 5 g Pyrogallolcarbonat in 75 g A.- und Ä.-freiem Chlf. und fügt unter Kühlung 5,3 g Brom hinzu, so tritt lebhafte HBr-Entw. ein, nach deren Beendigung man noch einige Zeit erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert dann die Hauptmenge des *4-(6-)Brompyrogallolcarbonats*, $C_7H_3O_4Br$, aus. Kristalle aus Bzl., die bei 155° schm. und an der Luft verwittern; F. 155°; ll. in Ä.; wl. in Chlf., Bzl.; wird von Alkalien unter Braunfärbung zers.; färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Liefert beim Erwärmen mit der 4—5-fachen Menge W. *4-Brompyrogallol*, $C_6H_5O_3Br$;

derbe Prismen aus Bzl., die sich bei 120° schwärzen und bei ca. 140° völlig zers.; sll. in Ä., A., zl. in W.; färbt sich mit Alkalien und $FeCl_3$ braunrot. — *4,6-Dibrompyrogallolcarbonat*, $C_7H_2O_4Br_2$, ist durch 3-stdg. Erwärmen einer Chlf.-Lsg. des Monobromderivats mit Brom u. etwas Eisen erhältlich. An der Luft verwitternde Nadeln aus Bzl.; F. 146°; ll. in Ä.; wl. in Bzl., Chlf., W.; färbt sich mit Alkalien rosa, mit $FeCl_3$ bei Ggw. von etwas A. blau, dann grün. — Zerfällt beim Kochen mit W. in CO_2 und *4,6-Dibrompyrogallol*, $C_6H_4O_2Br_2$; Nadeln aus viel Bzl.; F. 158° unter Zers.; wl. in W., Chlf., Bzl.; die wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ blau, von Alkalien rosa gefärbt. — Trägt man 30 g Pyrogallolcarbonat allmählich in die 5—6-fache Menge konz. H_2SO_4 ein und tropft unter starker Kühlung innerhalb 20 Min. eine Mischung von 19 g HNO_3 der D. 1,4 mit 40 g konz. H_2SO_4 ein, läßt noch $^1/_2$ Stde. im Kältegemisch stehen und gießt dann auf Eis, dem 5 g Harnstoff zugesetzt wurden, so fällt *4-(6-)Nitropyrogallolcarbonat* (VIII. oder X.) nahezu quantitativ aus. Gelbliche Nadeln aus viel Chlf., die an der Luft verwittern; F. 148—149°; ll. in Ä., Aceton, Essigester; wl. in W., Eg., Bzl., Chlf.; wird von Alkalien oder sd. W. in CO_2 u. 4-Nitropyrogallol zers. — Geht durch Erwärmen mit A. in den *4-(6-)Nitropyrogallolkohlensäureäthylester*, $C_6H_2(NO_2)(OH)_2 \cdot O \cdot COOC_2H_5$, über; gelbe Blättchen aus verd. A.; F. 134°; Lsg. in Alkalien gelb; färbt sich mit $FeCl_3$ grün. — Liefert mit Brom in Chlf. den *6-(4-)Brom-4-(6-)nitropyrogallolcarbonsäureäthylester*, $C_9H_6O_6NBr$; letzterer entsteht direkt, wenn man 2 g Nitrocarbonat in 80 g A.-haltigem Chlf. mit 1,6 g Brom ca. 6 Stdn. kocht. Hellgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 172°; färbt sich mit $FeCl_3$ grün. — In A.-freiem Chlf. wird Nitropyrogallolcarbonat von Brom nicht angegriffen; durch Kochen mit W. zerfällt es, wie schon erwähnt, unter B. von *4-Nitropyrogallol*, $C_6H_5O_5N$. Gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln aus W. oder Bzl.; F. 162°; ll. in k. A., Ä., Essigester, Eg., h. W., Bzl., Chlf.; färbt sich mit $FeCl_3$ vorübergehend grün, ist in konz. Alkalien mit grüner, in verd. mit rotbrauner Farbe unzers. l.; erst bei längerem Erwärmen entwickeln diese Lsgg. NH_3 und beim Ansäuern Stickoxyde; verd. salpetrige und konz. Salpetersäure zers. die Nitroverbindung ebenfalls. Alkoh. Kali fällt aus ihrer alkoh. Lsg. die Dikaliumverb., $C_6H_3O_5NK_2$, als rotbraune, nicht umkristallisierbare, in W. ll. in organischen Solvenzien unl. M. — Mit alkoh. NH_3 bildet sich analog eine schwarze Verb., wohl ein Triammoniumsalz, die beim Trocknen auf Ton unter NH_3-Verlust und Rotbraunfärbung in das Diammoniumsalz, $C_6H_9O_5N_3$, übergeht; letzteres ist ebenfalls in W. ll., in organischen Mitteln dagegen unl. — Chinolinsalz, $C_{24}H_{19}O_5N_3$. Gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln; F. 74°; ebenfalls nicht umkristallisierbar, da die meisten Solvenzien spaltend wirken. — Durch Kochen von 2 g Nitropyrogallol mit 1,9 g Brom in Chlf., sowie durch Verseifen des oben beschriebenen Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylesters mit Alkalien wird das *6-Brom-4-nitropyrogallol*, $C_6H_4O_5NBr$, gewonnen. Gelbe Warzen aus Bzl.; F. 122°; ll. in Ä.; wl. in Bzl., Chlf., W.; Lsg. in Alkalien rotbraun; färbt sich mit $FeCl_3$ vorübergehend grün. — *4-Nitropyrogallolmonobensoat*, $NO_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot COC_6H_5$, hinterbleibt beim Erwärmen von 0,5 g Nitroverb. mit 2,5 g Benzoylchlorid nach dem Extrahieren der erstarrten Schmelze mit Bzl. in Kristallen. Hellgelbe Nädelchen aus sehr viel Bzl., die sich bei 200° verfärben und bei 214° unter Zers. schm.; ll. in Ä.; swl. in Bzl., W.; Lsg. in Alkalien rotgelb; färbt sich mit $FeCl_3$ bei Ggw. von A. schwach grün. — *4-Nitropyrogallol-triacetat*, $NO_2 \cdot C_6H_2(O \cdot COCH_3)_3$, mittels sd. Acetanhydrid erhalten; gelbliche Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 85°; ll. in Ä.; wl. in Bzl., A.; unl. in Lg.; gibt mit h. Alkalien eine rotbraune Lsg. — Zur Gewinnung des *4-Nitropyrogallol-trimethyläthers*, $NO_2 \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, wurde das Nitropyrogallol wiederholt mit kleinen Mengen Dimethylsulfat und Alkali geschüttelt; Kristalle aus verd. A.; F. 44°; ll. in Ä., schwerer in A.; wl. in W.; ist gegen Alkalien beständig; färbt sich nicht mit $FeCl_3$. — Übergießt man 17 g Nitropyrogallol

mit 130 ccm konz. HCl und trägt langsam 36 g Zinngranalien ein, so erfolgt plötzlich eine heftige Rk., nach deren Ablauf man bis zu völliger Entfärbung der Fl. kocht. Die mit 1600 ccm W. verd. und mit H_2S entzinnte Lsg. hinterläßt beim Verdampfen reichliche Mengen *salzsaures 4-Aminopyrogallol*, $C_6H_7O_3N \cdot HCl$. Nadeln aus A. + Essigester; sll. in W., schwerer in A., swl. in Essigester; die wss. Lsg. färbt sich beim Erwärmen dunkelviolett, die alkoh. Lsg. zers. sich unter Braunfärbung; mit $FeCl_3$ entsteht eine bald in Braun übergehende blaue Färbung. — Beim Erhitzen mit 5 Tln. Benzoylchlorid auf 150° und weiteren Steigern der Temperatur, sobald die erste HCl-Entw. beendigt ist, geht das Salz in *μ-Phenyldibenzoyloxybenzoxazol* (VII.) über. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 144°; gegen wss. Alkalien und $FeCl_3$ indifferent. — Kocht man die Lsg. von salzsaurem Aminopyrogallol in der 15-fachen Menge W. unter Einleiten von CO_2 8 Stdn. in einem auf 115° erhitzten Ölbade, läßt die tief dunkel gewordene Fl. im Vakuum eindunsten u. extrahiert den Rückstand mit Ä., so gewinnt man 25% der Theorie an *1,2,3,4-Tetraoxybenzol* (*Apionol*), $C_6H_6O_4$. Nadeln aus viel Bzl.; F. 161°; ll. in W., Ä., A., Essigester; färbt sich beim Aufbewahren bräunlich und mit $FeCl_3$ blau; die gelbliche alkal. Lsg. absorbiert keinen Sauerstoff; beim Schütteln mit Dimethylsulfat liefert sie das schon von Ciamician u. Silber beschriebene *Tetramethylapionol*. — *1,2,3,4-Tetraacetoxybenzol*, $C_6H_2(O \cdot COCH_3)_4$, bildet sich beim Zufügen eines Tropfens konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. von 0,5 g Tetraoxybenzol in 2 g Acetanhydrid; Nadeln aus A. + Lg.; F. 136°; ll. in Ä., wl. in Bzl., A., Lg.; unl. in Alkalien; färbt sich beim Aufbewahren blau. — *1,2,3,4-Tetrabenzoyloxybenzol*, $C_6H_2(O \cdot COC_6H_5)_4$, mittels Benzoylchlorid bei 200° erhalten; Blättchen aus A.; ll. in Ä.; wl. in A., Lg.; unl. in Alkalien.

Zur Darst. von *4,6-Dinitropyrogallol*, $C_6H(NO_2)_2(OH)_3$, trägt man 20 g Pyrogallolcarbonat bei —16° in 160 g konz. H_2SO_4 ein und tropft bei derselben Temperatur 17 g rauchende HNO_3 und 40 g konz. H_2SO_4 hinzu. Nach 3-stünd. Stehen in der Kältemischung gießt man auf Eis, dem 5 g Harnstoff hinzugefügt wurden. Hierbei scheidet sich *Dinitropyrogallolcarbonat* aus, das jedoch alsbald in CO_2 und Dinitropyrogallol zerfällt. Gelbe Nadeln aus viel W.; F. 208°; ll. in Ä., A.; wl. in Bzl., Chlf., W.; Lsg. in Alkalien dunkelbraun, in W. rotbraun; $FeCl_3$-Rk. grün. — *Triacetat*, $C_6H(NO_2)_2(O \cdot COCH_3)_3$. Blättchen aus A.; F. 154°; ll. in Ä., schwerer in Bzl.; wl. in A.; unl. in k. Alkalien. — Die Reduktion zum *salzsauren 4,6-Diaminopyrogallol*, $C_6H(OH)_3(NH_2 \cdot HCl)_2$, gelang wie bei der Mononitroverb., nur wurde hier das Zinn durch Zink ausgefällt und das Filtrat dann bei —16° mit HCl-Gas gesättigt. In W. ll., in A. wl., in konz. HCl und Essigester unl. Nadeln; die wss. Lsg. oxydiert sich an der Luft u. gibt mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung, bezw. einen dunkelbraunen Nd.; mit Alkalien und Pyridin tritt Grünfärbung ein. — Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entstand *μ,μ'-Diphenylbenzoyloxybenzdisoxazol* (XII.); verfilzte Nadeln aus Bzl.; F. 291°; wl. in A., Bzl.; unl. in k. Alkalilaugen. Die Umwandlung des Diaminopyrogallols in *Pentaoxybenzol*, $C_6H(OH)_5$, ergab noch weit schlechtere Ausbeuten, als bei der Monoaminoverb.; das wahrscheinlich noch nicht ganz reine Prod. wurde aus Essigester durch Bzl. in violetten mkr. Nädelchen gefällt, die sich beim Erhitzen schwärzten; ll. in A., Ä., Essigester; wl. in W.; unl. in Bzl.; Lsg. in Alkalien grün; färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelrotbraun. — Mit Acetanhydrid + einem Tropfen konz. H_2SO_4 wurde *Pentaacetoxybenzol*, $C_6H(O \cdot COCH_3)_5$, erhalten; Nadeln aus A. + Lg.; F. 165° unter Zers.; ll. in Ä.; wl. in A., Lg., W.; beim Erwärmen mit verd. Alkalien bildet sich eine blaue Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 100—23. 23/1. 1904. [24/12. 1903.] München. Lab. der Akad. der Wiss.)

Stelzner.

R. Lerat, *Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment der Pilze und des arabischen Gummis.* Bourquelot (J. Pharm. Chim. [6] **4**. 446; C. **96**. II.

799) hat bereits die Einw. von Oxydationsenzymen auf Phenole studiert und konnte aus seinen Beobachtungen wichtige Schlüsse ziehen. Vf. arbeitete mit Russula delica Fr. u. Russula foetens Pers., die das Oxydationsferment lieferten; sie wurden mit Chlf.-W. extrahiert. Mischt man das durch Papier filtrierte Extrakt mit seinem gleichen Vol. einer 2%ig. wss. Vanillinlsg., so trübt sich die Fl. bei gewöhnlicher Temperatur schnell. Die Oxydation kann man mittels Durchleitens eines Luftstromes sehr begünstigen. Nach 24 Stdn. hat sich die Fl. durch Absetzen des Nd. völlig geklärt. Der letztere schm. nach der Reinigung bei 302—305° und besafs die Eigenschaften des von TIEMANN beschriebenen *Dehydrodivanillins* (erhalten durch Einw. von Fe_2Cl_6 auf Vanillin). Dasselbe wurde aufserdem noch durch Überführen in seinen Dimethyläther identifiziert. — Die gleiche Oxydation verursachte die Lsg. von Gummi arabicum.

Die Rkk. erinnern an die B. von Dehydromorphin aus Morphin durch Russula delica Fr., über welche BOUGAULT (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 49; C. **1902**. II. 218) berichtet hat. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 10—14. 1/1. 1904. [2/12.* 1903.] Paris.) PROSKAUER.

L. Balbiano und **V. Paolini**, *Reaktion von Merkuriacetat gegenüber Terpenen und Verbindungen, die die Gruppe C_3H_5 enthalten.* (Berichtigung.) In ihrer Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3575; C. **1903**. II. 1362) erwähnten die Vff. die Darst. eines durch Reduktion der Chlorquecksilberverb. des Apiols erhaltenen *Hydroxyapiols*. Die Wiederholung dieses Vers. hat jedoch ergeben, dafs diese Verb. nichts weiter ist als Apiol; dementsprechend ist auch das an der gleichen Stelle beschriebene Benzoylderivat nur ein Gemisch von Apiol u. Benzoesäureanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 225. 23/1. [11/1.].) HÖNIGSBERGER.

R. Krauss, *Über Halogensubstitutionsprodukte der α- und γ-Truxillsäuren.* Bei der Bromierung des α-Truxillsäureesters entsteht, wie Vf. gefunden hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2931; C. **1902**. II. 1046), als einziges Reaktionsprod. eine Dibrom-α-truxillsäure der Formel I. Die Chlorierung dagegen verläuft, wie aus den neuer-

I. $$\begin{matrix}(p)BrC_6H_4\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot CH\cdot CH\cdot C_6H_4Br(p)\end{matrix}$$ II. $$\begin{matrix}(2,4)Cl_2C_6H_3\cdot CCl{-}CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot CH{-}CH\cdot C_6H_3Cl_2(2,4)\end{matrix}$$

dings vorliegenden Unters. des Vfs. hervorgeht, je nach den Versuchsbedingungen unter B. verschiedener Substitutionsstufen. Da die niederen sich nicht mit Sicherheit trennen liefsen, wurde nur auf die Gewinnung und Charakterisierung der höchstchlorierten, Pentachlor- und Hexachlortruxillsäureester, hingearbeitet. Die Konstitution der aus den beiden Estern freigemachten SS. wurde in gleicher Weise ermittelt, wie die der obengenannten Dibrom-α-truxillsäure, indem auch die gechlorten SS. bei der Dest. zunächst in die entsprechend gechlorten Zimtsäuren übergehen, welche bei der Oxydation dann wieder ein und dieselbe Dichlorbenzoesäure liefern. Von den 5, bezw. 6 Chloratomen erweisen sich daher 4 als gleichmäfsig auf die beiden Benzolkerne verteilt, während das fünfte und sechste sich im Tetramethylenring (α oder β) befinden. Für die beiden letztgenannten Substituenten liefs sich die β-Stellung mit ziemlich grofser Wahrscheinlichkeit nachweisen; denn die aus der Hexachlortruxillsäure durch Spaltung entstehende Trichlorzimtsäure lieferte bei der Oxydation mit unzureichenden Mengen $KMnO_4$ nur Dichlorbenzoesäure, aber keine Spur Dichlorbenzaldehyd, welcher hätte entstehen müssen, wenn die oxydierte S. die α-S. gewesen wäre. — Über die Stellung der Chloratome in den Benzolkernen der gechlorten Truxillsäure gab die Unters. der durch Oxydation erhaltenen Dichlorbenzoesäure Auskunft; diese zeigte sich nämlich identisch mit der von LELLMANN und KLOTZ (LIEBIGs Ann. **231**. 316) beschriebenen *2,4-Dichlorbenzoesäure* (F. 156—160°). Die beiden gechlorten Truxillsäuren besitzen demnach die in den

Formeln II. u. III. ausgedrückte Konstitution u. sind als *2,4,2',4',β-Chlor-α-truxillsäure*, bez. *2,4,2',4',β,β-Chlor-α-truxillsäure* zu bezeichnen.

Vf. hat ferner die Wirkung der Halogene auf γ-Truxillsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 127) untersucht. Ihr Methylester gab beim Bromieren einen dem α-Ester entsprechenden *Dibrom-γ-truxillsäuremethylester*, beim Chlorieren *Hexachlor-γ-truxillsäuremethylester*. Beide Prodd. stehen zu den entsprechenden Verbb. der α-Reihe im Stereoisomerieverhältnis; dies folgt daraus, daſs sie bei der Dest. dieselben brom, bez. chlorsubstituierten Zimtsäuren liefern, wie die Dibrom-, bez. Hexachlor-α-truxillsäure.

Experimenteller Teil. *Dibrom-α-truxillsäuredimethylester*, $C_{20}H_{18}O_4Br_2$, entsteht analog dem entsprechenden Äthylester (C. **1902**. II. 1046) beim Übergieſsen von α-Truxillsäuremethylester mit Br; weiſse Nadeln aus Methylalkohol; F. 172°. — Ag-Salz der *Dibrom-α-truxillsäure*, $C_{18}H_{12}O_4Br_2Ag_2$, durch Fällen der neutralen Lsg. des dibrom-α-truxillsauren Ammoniums mit $AgNO_3$; weiſser, lichtempfindlicher Nd.

Hexachlor-α-truxillsäurediäthylester (III.), $C_{22}H_{18}O_4Cl_6$. B. durch sechsstündiges Einleiten von Cl in eine auf 50° erwärmte Lsg. von 3 g α-Truxillsäureäthylester in frisch dest. CCl_4 bei Ggw. von J unter Erwärmen; Kristalle aus Chlf., F. 178°; wl. in h. A. Auf ganz analoge Weiſse entsteht der Dimethylester, $C_{20}H_{14}O_4Cl_6$; weiſse Nadeln aus Eg., F. 215°; wl. in h. AA. Beide Ester gehen durch Verseifung mit alkoh. Kali in der Wärme in *Hexachlor-α-truxillsäure*, $C_{18}H_{10}O_4Cl_6$, über; Nadeln aus A. u. W., F. 316°; ll. in h. A.; reduziert in sodaalkal. Lsg. Permanganat nicht; liefert durch Dest. unter denselben Bedingungen, wie für Dibrom-α-truxillsäure angegeben (l. c.), *2,4-β-Trichlorzimtsäure*, $Cl_2C_6H_3 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$; schwach gelbliche Nadeln aus A. u. W., F. 173°; ll. in A. und Ä., wl. in Bzl.; liefert durch Erhitzen in sodaalkal. Lsg. mit 5%iger $KMnO_4$-Lsg. *2,4-Dichlorbenzoesäure*, $C_7H_4O_2Cl_2$; Nadeln aus Bzl., F. 156—158°; sublimiert in Blättchen.

III. $(2,4)Cl_2C_6H_3 \cdot CCl \cdot CH \cdot CO_2H$
$HO_2C \cdot CH \cdot CCl \cdot C_6H_3Cl_2$

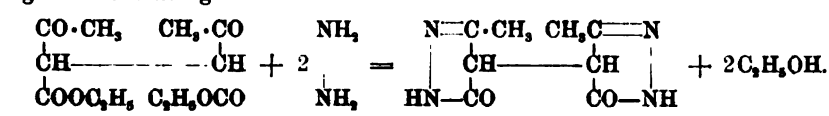
Pentachlor-α-truxillsäurediäthylester, $C_{22}H_{19}O_4Cl_5$. B. durch fünfstündiges Einleiten von Cl in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lsg. von 12 g α-Truxillsäureäthylester in CCl_4 bei Ggw. von J; F. 142°; in A. leichter l. als die Hexachlorverb. — Dimethylester, $C_{20}H_{15}O_4Cl_5$, wurde erhalten durch dreistündiges Einleiten von Cl in eine erwärmte Lsg. von 3 g α-Truxillsäuremethylester in CCl_4 bei Ggw. von J; weiſse Nadeln aus Chlf., F. 176°; ll. in h. AA. — *Pentachlor-α-truxillsäure* (II.), $C_{18}H_{11}O_4Cl_5$, entsteht durch Verseifen der beiden Ester mit alkoh. Kali; Nädelchen aus A., F. 274°; ll. in A. — Ag-Salz, $C_{18}H_9O_4Cl_5Ag_2$, weiſser, lichtempfindlicher Nd. Das Destillationsprod. der S. — ein Gemisch von Di- u. Trichlorzimtsäure — lieferte bei der Reduktion mit $KMnO_4$ *2,4-Dichlorbenzoesäure*.

Dibrom-γ-truxillsäuredimethylester, $C_{20}H_{18}O_4Br_2$, entsteht durch Übergieſsen von γ-Truxillsäuremethylester mit Br; F. 163°; liefert durch Verseifen mit alkoh. Kali *Dibrom-γ-truxillsäure*, $C_{18}H_{14}O_4Br_2$, Nadeln aus A., F. 280°; all. in A. u. Ä., sowie in h. Bzl.; liefert bei der Dest. *p-Bromzimtsäure*, $C_9H_7O_2Br$. — Methylester der p-Bromzimtsäure, $C_{10}H_9O_2Br$; Nadeln vom F. 79—80°.

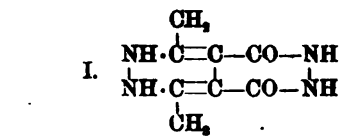
Hexachlor-γ-truxillsäuredimethylester, $C_{20}H_{14}O_4Cl_6$, erhält man in analoger Weise wie das entsprechende Derivat der α-Truxillsäure; weiſse Nadeln aus A., F. 180 bis 182°; ll. in h. AA.; liefert durch Verseifung *Hexachlor-γ-truxillsäure*, $C_{18}H_{10}O_4Cl_6$; Nadeln aus A., F. 285°; ll. in A. und Eg., wl. in w. Bzl.; liefert bei der Dest. *2,4-β-Trichlorzimtsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 216—24. 23/1. [11/1.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖNIGSBERGER.

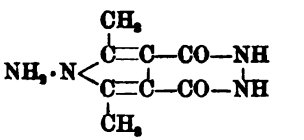
Carl Bülow, *Zur Kenntnis des Curtiusschen 4-Bis-(3-)methylpyrasolons*. Nach

CURTIUS (J. f. pr. Chem. [2] **50**. 519; C. **95**. I. 205) verläuft die Einw. von 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester in alkoh. Lsg. auf 2 Mol. Hydrazinhydrat im Sinne der folgenden Gleichung:



Diese *4-Bis-(3-)methylpyrazolon* genannte Verb. spaltet nach CURTIUS beim Kochen mit verd. SS. Hydrazin ab. Gelegentlich seiner Unterss. über die Einw. von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester stiegen dem Vf. Zweifel an der Richtigkeit der Formulierung des Bispyrazolons auf, vor allen Dingen wegen der erwähnten Abspaltbarkeit von Hydrazin, dann aber auch wegen der Erkenntnis, daſs der Diacetbernsteinsäureester sich in allen seinen wichtigen Rkk. stets als 1,4-Diketon u. nicht als Bis-1,3-ketosäureester verhält. Dazu kommt noch, daſs auch vom theoretischen Standpunkt aus noch zwei andere Formelbilder (I. und II., bezw. deren





tautomere Enolformen) von gleich groſsem Molekül und derselben prozentischen Zus. als Prodd. der Einw. von Hydrazin und Diacetbernsteinsäureester abgeleitet werden können. Diese bisher nicht erörterten Formeln sind zu interpretieren als Hydrazide der 3,6-Dimethyldihydropyridazin-4,5-dicarbonsäure (I.), bezw. der N-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure (II.). Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln konnte in einfacher Weise zugunsten der ersteren erbracht werden; kocht man nämlich Dimethylpyridazindicarbonsäureester in kons. alkoh. Lsg. mit Hydrazin, so entsteht unter Alkoholspaltung eine mit dem 4-Bis-(3-)methylpyrazolon identische Verb., die entsprechend ihrer Zus. als *3,6-Dimethyldihydropyridazin-4,5-dicarbonsäurecyklohydrazid* zu bezeichnen ist. Die Abspaltbarkeit von Hydrazin beim Kochen mit verd. SS. ist nach dieser Formulierung durchaus ungezwungen. Die Annahme einer H-Wanderung von C 4 u. 5 nach N 1 u. 2 ist dadurch berechtigt, daſs das „Bispyrazolon“ mit vier Mol. Benzoylchlorid reagiert.

N-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester liefert mit überschüssigem Hydrazin einen von dem vorigen verschiedenen Körper, über den Vf. später berichten will.

Experimenteller Teil. Erhitzt man Dimethylpyridazindicarbonsäureester in alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat im Überschuſs zum Sieden, so erhält man das *3,6-Dimethyldihydropyridazin-4,5-dicarbonsäurecyklohydrazid*, $C_8H_{10}O_2N_4$ (I.); weiſse Kristalle, zeigt die von CURTIUS angegebenen Eigenschaften; l. in verd. NH_3, Soda- und Alkalilaugen; sowie in k. verd. Mineralsäuren. — Chlorhydrat, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HCl + H_2O$; weiſse Nadeln; ll. in W.; ohne sichtbare Dissociation; durch Zusatz von Na-Acetat oder Na-Bicarbonat zur Lsg. findet erst bei starker Verdünnung teilweise Abscheidung von Bispyrazolon statt; $FeCl_3$ erzeugt in der wss. Lsg. eine rotviolette Färbung. — Tetrabenzoylverb., $C_{36}H_{26}O_6N_4$, durch Einw. von Benzoylchlorid auf die stark alkal. Lsg. des „Bispyrazolons“; Nadeln aus h. A. vom F. 189 bis 191°; l. in organ. Mitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 91—95. 23/1. 1904. [28/11. 1903.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

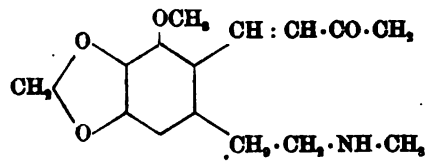
C. S. Hudson, *Gegenseitige Löslichkeit von Nikotin in Wasser*. Die starke Kontraktion und Erwärmung beim Mischen von Nikotin und W., die starke Ab-

hängigkeit der spezifischen Rotation u. des Refraktionsäquivalets in wss. Lsg. von der Konzentration weist auf die B. eines Hydrats hin. Die B. dieses nicht isolierbaren Hydrats scheint auch die vollständige Mischbarkeit von Nikotin und W. in einem bestimmten Temperaturgebiet zu bedingen. Bis 60° und oberhalb 210° sind beide Substanzen vollständig mischbar. Die Verss. müssen in Jenaer Duraxglas angestellt werden. Der Vf. zeichnet das Diagramm mit den Koordinatenachsen: Temperatur-%-Gehalt an Nikotin und gibt eine Tabelle, in der die Temperaturen der Entmischung und Wiedervermischung für verschieden konz. Lsgg. verzeichnet sind. Lsgg., die weniger als 7,8% oder mehr als 82% Nikotin enthalten, bleiben bei allen Temperaturen homogen. Eine 7,8%ig. Lsg. wird bei 89° trübe, bei 155° wieder klar. Unterhalb 90° ist die obere Schicht, oberhalb 90° die untere Schicht die wasserreichere. Bei 90° findet ein Platzwechsel der beiden Schichten statt.

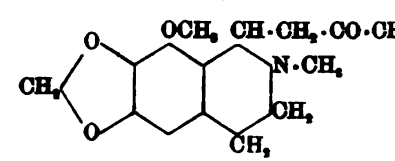
Das Nikotin konnte, auch nach einer Fraktionierung im Wasserstoffstrom, selbst bei —80° nicht kristallisiert erhalten werden. (Z. f. physik. Ch. **47**. 113—15. 26/1. 1904. [April 1903.] Göttingen. Univ.-Inst. f. anorg. Ch.) W. A. Roth-Berlin.

C. Liebermann und **F. Kropf**, *Über Kondensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen*. Die Vff. haben gefunden, daſs Cotarnin mit Aceton leicht in eine schöne kristallisierende Base übergeht. Das weitere Studium hat ergeben, daſs die Rk. auf einer Kondensation unter Wasseraustritt beruht, welche die Aldehydgruppe des Cotarnins mit dem Aceton eingeht und zu einer neuen, *Anhydrocotarninaceton* bezeichneten Verb. der Formel I. führt. Legt man der B. dagegen die tautomere Formel des Cotarnins zu Grunde, so würde eine Verb. der Formel II. entstehen. Die Entscheidung, welche dieser beiden Formeln die richtige

I.



II.



ist, soll erst durch die weitere Unters. erbracht werden. Eine gleiche Rk. wie das Cotarnin gibt das ihm verwandte Hydrastinin unter B. von *Anhydrohydrastininaceton*. Von Ketonen reagieren auſser Aceton noch Methylpropylaceton u. Acetophenon mit den beiden Alkaloiden unter B. analoger Verbb., die Rk. scheint sich jedoch nicht nur auf alle die Methylgruppe enthaltenden Ketone, sondern auch auf Verbb. ausdehnen zu lassen, welche eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, wie Malonsäureester. — Endlich erhält man auch mit Acetaldehyd eine Verb., deren Analogie mit den Ketonverbb. aber noch nicht feststeht.

Experimentelles. *Anhydrocotarninaceton*, $C_{15}H_{19}O_4N$ (I. und II.), entsteht, wenn man eine Suspension von Cotarnin in Aceton nach Zusatz einiger ccm Sodalsg. kräftig schüttelt; farblose bis schwach honigfarbene Prismen aus Aceton und W., F. 83°; sll. in A., Aceton und Bzl., sowie in verd. HCl, unl. in Sodalsg. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}O_4N \cdot HCl$. Nadeln aus A. u. Ä., F. 171° unter Zers. — Chloroplatinat, $(C_{15}H_{19}O_4N)_2H_2PtCl_6$, eigelber Nd. — Beim Digerieren mit Jodmethyl liefert die freie Base *Anhydromethylcotarninacetonjodmethylat*, $C_{17}H_{24}O_4NJ$; farblose Tafeln aus h. W., F. 144°; geht durch Chlorsilber in das Chlormethylat über, welches in sein Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{24}O_4N)_2H_2PtCl_6$, verwandelt wurde; gelbe Säulen.

Analog wie die Cotarninverb. entsteht das *Anhydrohydrastininaceton*, $C_{14}H_{17}O_3N$; Kristalle aus Lg., F. 72°. Chlorhydrat, weiſser Nd., Platinchloriddoppelsalz, $(C_{14}H_{17}$

$O_3N)_2H_2PtCl_6$. — *Anhydrocotarninmethylpropylketon*, $C_{17}H_{23}O_4N$, entsteht aus Cotarnin, Methylpropylketon und Sodalsg.; schmilzt zwischen 86—92°; all. in A. — Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{23}O_4N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Flocken. — *Anhydrocotarninacetophenon*, $C_{20}H_{21}O_4N$, aus Cotarnin, Acetophenon, welches man mit dem doppelten Volumen abs. A. verd., und Sodalsg.; farblose Prismen aus A., F. 126°; ll. in Bzl. — Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Flocken. — *Anhydrohydrastininacetophenon*, $C_{19}H_{19}O_3N$. Darst. analog der entsprechenden Cotarninverb.; Prismen; F. 74°; fluoresziert in alkoh. Lsg. — Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{19}O_3N)_2H_2PtCl_6$. — *Anhydrocotarninmalonester* stellt eine schön kristallisierte Verb. dar; wird aus salzsaurer Lsg. durch Soda nicht gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 211—16. 23/1. [11/1.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖNIGSBERGER.

Carl Th. Mörner, *Percaglobulin, ein charakteristischer Eiweiſskörper aus dem Ovarium des Barsches.* Vf. hat zufällig die Beobachtung gemacht, daſs der Rogen vom Barsch in ungekochtem Zustande einen ausgesprochenen adstringierenden Geschmack besitzt. Derselbe haftet jedoch nicht an den Fischeiern, sondern an einem sie einhüllenden Saft und kommt einem darin vorhandenen Körper, dem Percaglobulin, zu. Letzteres findet sich nur beim Barsch und fehlt sogar bei dem artverwandten Kaulbarsch und Zander. Zur Darst. des Percaglobulins werden die aufgeschnittenen frischen Ovarien 10 Min. mit dem gleichen Gewicht $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg. und dann noch einmal mit der Hälfte behandelt. Die Substanz zeigt alle üblichen Globulinrkk., wird auſserdem durch HCl von $^3/_4$% gefällt u. ist dadurch ausgezeichnet, daſs sie mit gewissen Glykoproteïden, sowie Polysacchariden unl. Verbb. eingeht. — Das Percaglobulin enthält 15,83% N u. 1,92% S; Ammoniumsulfat fällt bereits bei $^1/_2$-Sättigung. Die Substanz wird von den üblichen Alkaloidreagenzien gefällt; sie gibt die Biuret-, Schwefelblei- u. ADAMKIEWICZsche Probe, keine MOLISCHsche und nur eine undeutliche MILLONsche Rk. Von den Verbb. des Percaglobulins mit Glykoproteïden ist die mit Ovomucoid näher untersucht; die gänzlich abweichenden Eigenschaften der Substanz von denen der Komponenten macht eine chemische Verb. wahrscheinlich. Letztere ist in W. wie Neutralsalzen völlig unl., dagegen auffallenderweise in Bariumsalzen [$BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$], Glycerin, Zuckerlsgg., sowie $^1/_{100}$-n. HCl oder KOH l. Das Percaglobulin ist geradezu ein Reagens auf Ovomucoid, doch ist die Fähigkeit zur B. von Ndd. hierauf nicht beschränkt, indem Glykogen, Stärkekleister, Pflanzenschleime, Ovarialmucoide ebenso reagieren. Negativ fällt dagegen die Probe mit Submaxillarismucin, Ascitesflüssigkeit, Gummi arabicum, Inulin, Chondroitinschwefelsäure und Lichenin aus.

Versucht man, dem Percaglobulin durch Dialyse den letzten Salzgehalt zu entziehen, so erfolgt eine geringe Denaturierung, die in der Unlöslichkeit des entstehenden Prod. in verd. NaCl-Lsg. zum Ausdruck kommt. Das entstehende *Percaglobulan* zeigt sonst fast alle Eigenschaften der Globuline. Weder durch S., noch Alkali läſst sich Percaglobulin in zwei Proteïnstoffe nach Art der Nukleohistone zerlegen, so daſs es als ein Eiweiſskörper sui generis zu bezeichnen ist. Bemerkenswert ist, daſs der adstringierende Geschmack bei der Alkalialbuminatbildung verloren geht. Dem Percaglobulin kommt eine deutlich agglutinierende Wirkung auf Kaninchenblut zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 429—64. 26/1. 1904. [9/12. 1903.] Upsala.) NEUBERG.

A. Kossel u. Dakin, *Beiträge zum System der einfachsten Eiweiſskörper.* Die Vff. zeigen, daſs Serin und Aminovaleriansäure unter den Protaminen weit verbreitet sind. Die Isolierung geschah auf folgendem Wege. I. *Salmin.* 50 g Salminsulfat wurden durch Kochen mit H_2SO_4 zersetzt und nach Entfernung des

Arginins mittels Baryt + Ag_2SO_4 nach Entfernung von Ag, H_2SO_4 und Ba eingedampft. Durch Extraktion mittels A. wurde Pyrrolidincarbonsäure entfernt u. aus dem Rückstand mit Methyla. Aminovaleriansäure, $C_6H_{11}NO_2$, vom F. 281—282° ausgezogen. Der im Methyla. unl. Teil wurde in wenig h. H_2O gelöst und warm mit A. bis zur Trübung versetzt; das ausfallende Öl erstarrt beim Erkalten u. ist Serin, $C_3H_7NO_3$. — II. Aus Clupeïn wurde nach demselben Verf. gleichfalls Serin erhalten. — III. *Über die Protamine des Karpfenspermas.* Aus im Frühjahr gesammelten Krapfensperma wurden die Testikeln ausgeschüttelt, mit wenig Essigsäure gefällt und mit A.-Ä. extrahiert. Durch Ausziehen mit H_2SO_4 von 0,5% Fällung des Extrakts mit A. und Wiederholung der Operation wurde das Sulfat des Cyprinins I. erhalten, das sich in W. zu einer schwerfiltrierbaren Fl. löst. Die Lsg. gab Biuretrk., nur eine schwache MILLONsche Probe und einen Nd. mit Na-Pikrat. Die Hydrolyse des Pikrats ergab, daſs von 100 Tln. N im Cyprinin I., 8,7 als Arginin, 30,3 als Lysin vorhanden sind. Weiter wurde neben einer Spur Tyrosin ein Gemisch von inaktiver und rechtsdrehender Aminovaleriansäure erhalten. — Cyprinin II. wurde in derselben Weise, aber als Chlorid isoliert, Cyprinin III. ist eine Fraktion, die durch Aussalzung des Nd. mit NaCl, Lösen in W. und Fällung mit A. und H_2SO_4 entsteht. Cyprinin II. ist wahrscheinlich ein Gemisch von I. mit III. Letzteres ist relativ reich an Tyrosin, enthält aber auch Lysin u. Arginin. Cyprinin I. ist dadurch bemerkenswert, daſs es der lysinreichste aller Eiweiſskörper ist und auch die Protamine an dem Gehalt an dieser Diaminsäure übertrifft. Es ist denkbar, daſs das Auftreten der verschiedenen Cyprinine mit dem Reifezustande des Karpfenspermas in Zusammenhang steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 565—71. 26/1. Heidelberg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

A. J. J. Vandevelde, *Anwendung kritischer Erscheinungen in der Biochemie.* Die Arbeit ist vorwiegend toxikologischen Charakters und beschäftigt sich mit der Frage, in welcher Konzentration verschiedene toxische Stoffe die lebende Zelle abtöten. — Als Untersuchungsobjekt wurden die lebenden Zellen einer Varietät von Allium cepa (der „roten Braunschweiger Zwiebel") benutzt, deren Zellmembran reich an Anthocyan ist, so daſs keine besondere Färbesubstanz erforderlich ist. Da nur lebende Zellen Plasmolyse erfahren, so läſst sich durch Anwendung einer 10%ig. NaCl-Lsg. (der plasmolysierenden Lsg.) in Verb. mit einer variablen Lsg. des betreffenden Giftes (der toxischen Lsg.) leicht der Punkt feststellen, wo eben noch Plasmolyse erfolgt, oder die Zelle bereits getötet ist. Der auf die Weise ermittelte Punkt des Absterbens der Zelle wird als kritischer Punkt bezeichnet, die betreffende Lsg. als kritische Lsg. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden je 4 ccm der NaCl-Lsg. mit 4 ccm einer wss. oder alkoh. Lsg. des Toxins vermischt.

Es wurde die toxische Wirkung folgender Substanzen untersucht: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amylalkohol, eine Reihe äth. Öle, Carvol, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Thymol, Menthol, Anethol u. s. w. In jedem Falle wurde der kritische Koeffizient ermittelt, d. h. diejenige Zahl, welche angibt, in welcher Konzentration ein Stoff vorhanden sein muſs, um die Zelle zu töten; als Vergleichskonzentration gilt diejenige der kritischen Äthylalkoholllsg., welcher der Koeffizient 100 zuerteilt wird. — Von den Resultaten sei hervorgehoben: Die toxische Wirkung der *einatomigen Alkohole* wächst mit ihrem Atomgewicht. Bei den verschiedenen *ätherischen Ölen* steht die toxische Wirkung im Einklange mit der chemischen Wirkung; nach den beobachteten Unterschieden wird eine Einteilung in 4 Klassen vorgenommen. Die Toxizität nimmt zu in der Reihe Ä., Terpen, Keton, Aldehyd, Phe-

nol. — In analoger, doch mehr qualitativer Weise wurde die toxische Wirkung von frischem und faulendem Fleisch verschiedener Tiere, sowie einer Anzahl Getränke (*Thee*, *Kakao*, *Kaffee* u. s. w.) festgestellt. — Betreffs der zahlreichen Einzelresultate u. der Zahlenangaben sei auf das Original verwiesen. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 253—60. Juli. 269—94. Aug.—Sept. [26/7.*] 1903.) MITTASCH.

R. Chodat und **A. Bach**, *Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie. VII. Einiges über die chemische Natur der Oxydasen.* Nach Aso (Bull. of the College of Agric. Tokio **5**. 481; C. **1903**. II. 674 und Beihefte zum botanischen Centr.-Blatt **15**. 208; C. **1903**. II. 1249) ist das jodentbindende, oxydierende Prinzip in den Pflanzen nicht identisch mit den *Oxydasen*, weil die Jod- u. Guajakreaktion nicht parallel verlaufen, erstere vielmehr beim Stehen der Pflanzensäfte oder beim Verwelken der Pflanzen schneller verschwindet. Diese Erscheinung erklärt sich nach den Vffn. aus der gröfseren Empfindlichkeit des Guajakreagens gegenüber Peroxyden, ferner daraus, dafs die Pflanzensäfte bei der Autolyse jodaddierende Körper bilden. Wenn nach Aso die Jodreaktion auf die Anwesenheit von HNO_2 zurückgeführt wird, weil diese von ihm im heifsen Extrakt der Knospen von Sagittaria sagittifolia gefunden wurde, so bemerken demgegenüber die Vff., dafs die Jodreaktion in dem genannten Extrakte bei 3—4 Minuten langem Kochen oder auch nach längerem Stehen verschwindet, was gegen HNO_2 spricht; endlich geben die Knollen von Sagittaria sagittifolia starke Jodrk., obwohl sie auch nach Aso keine HNO_2 enthalten. Demnach liegt kein Grund vor, die Jodrk. auf ein anderes Agens als die Oxydasen zurückzuführen. Allerdings ist die Ähnlichkeit zwischen der Wirkung der HNO_2 und Oxydasen sehr grofs; auch als O_2-Überträger bei der Oxydation von Pyrogallol wirkt HNO_2 genau wie die Oxydasen, wie quantitative Verss. beweisen; es entsteht auch das gleiche Prod. *Purpurogallin*. Dennoch geben auch die reinsten Präparate der Oxydasen nach dem Kochen mit W. keine HNO_2-Rk., demnach ist trotz der Ähnlichkeit das aktive Prinzip der Oxydasen nicht identisch mit HNO_2. Die Oxydasen geben, nebenbei erwähnt, eine schöne Blaufärbung mit m-Phenylendiamin in verd. Essigsäure. Die pflanzlichen Oxydasen u. Oxygenasen geben in reinstem Zustande nur schwache Rk. auf Eiweifs, enthalten dagegen reichliche Mengen gummiartiger Substanz; die tierischen Oxydasen dagegen geben, weil sie aus Nukleoproteïdhaltigem Material dargestellt werden, nach SPITZER die Rkk. der Nukleoproteïde. Diese, wie die gummiartigen Körper sind wahrscheinlich nur Verunreinigungen der Oxydasen, so dafs über die wahre Natur des letzteren noch völliges Dunkel herrscht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 36—43. 23/1. 1904. [9/12. 1903.] Genf. Pflanzenchem. Lab. des Botan. Inst.) KRÜGER.

H. Thoms, *Über die Bestandteile der Samen von Monodora Myristica Dunal.* Die braunen, im Durchschnitt 1,04 g schweren Samen enthielten 50% ätherl., bei 97° nicht flüchtige Bestandteile, welche eine braune, harzartige M., Säurezahl 12,04, Esterzahl 148,66, Verseifungszahl 160,70, vorstellten und u. a. Fett enthielten. Ferner wurden aus den Samen durch Dest. mit nicht überhitztem Wasserdampf 6,145% eines äth. Öles von angenehmem Geruch, D^{15}. 0,859, durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf ca. 7% eines äth. Öles, D^{20}. 0,896, gewonnen. Gelbe, grüngelb fluoreszierende Fl., $[\alpha]_D = -64{,}16°$, färbt sich mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung smaragdgrün, enthält keine Phenoläther, dagegen eine geringe Menge eines Phenols, ferner *l-Limonen*, $[\alpha]_D = -125{,}5°$, und einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{16}O$, der wahrscheinlich mit *Myristicol* identisch ist. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 24 bis 28. [12/1.] Steglitz. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Forts. von C. **1903**. II. 1334).

Sapotaceae. Mimusops coriacea Miq.: Das Fruchtfleisch der 25—36 g schweren Beeren enthielt 72,637% W., 0,537% guttaperchaähnliche Substanz, 0,056% fettes Öl, 1,15% Eiweifs, 1,05% freie S., 7,25% Glucose, 0,482% Stärke, 7,14% Extrakt, 6,133% Asche. In der Fruchtschale wurden gefunden 57,912% W., 1,715% Wachs, 2,56% Harz, 1,115% eisengrünende Gerbsäure. Der Samenkern enthielt 32,087% W., 1,508% fettes Öl, 0,3% Gallussäure, 1,628% amorphen Bitterstoff und wahrscheinlich auch Saponin.

Bumelia obtusifolia R. u. S. var. y excelsa Bg.: Die im Mittel 2,166 g schweren Beeren enthielten 71,25% W., 1,312% elastische Substanz, 1,538% kristallinisches Harz, 4,042% Harz, 3,05% Glucose, die im Mittel 0,784 g schweren Samen 32,5% W., 16,667% fettes Öl, 2,222% Asche und Bitterstoff.

Sideroxylon crassipedicellatum Mart. u. Eichl.: Die gröfseren Beeren wiegen im Mittel 62,3 g, davon Schale mit Fruchtfleisch 40,3 g, Pulpe 8,9 g, Samen 13,1 g. Das Fruchtfleisch mit Schale enthielt 76,25% W., 1,25% Asche, 0,262% guttaperchaähnliche, orangegelbe Substanz, 0,425% orangerotes Weichharz, 0,656% Harzsäure, 0,835% Glucose, 4,462% Pektinstoffe, Eiweifs, Weinsäure, Schleim etc. Die Pulpa enthielt 78,504% W., 1,282% hellgelbes Weichharz, 0,085% Harzsäure, 1,028% Glucose, 0,427% freie S., 18,12% Eiweifs, Pektinstoffe, Weinsäure, Schleim etc. Die Samen enthielten 50,0% W., 1,18% fettes Öl, 0,6% Harzsäure, 1,0% Eiweifs, 0,22% Glucose, 0,88% Stärke, 5,58% Extrakt, 1,2% Asche. Die Blätter enthielten 19,334% W., 6,666% Asche, 0,738% Wachs, 1,42% Weichharz, 1,995% Harzsäure, aber keine guttaperchaähnliche Substanz.

Sapota Achras Mill. (Achras Sapota L.): In dem 187,4 g schweren, rotbraunen Fruchtfleisch der auf Stroh gereiften, 217 g schweren Frucht fand sich 81,5% W., 0,0126% kristallinisches Sapotin, 0,063% α-Harzsäure, 0,441% β-Harzsäure, 0,15% Eiweifs, 4,68% Glucose, 1,0% Asche, 12,0% Extrakt, Weinsäure. Die 16,2 g schweren Samen enthielten 50,714% W., 0,16% fettes Öl, 0,32% Weichharz, 0,08% Sapotinin, 1,844% Eiweifs, 1,924% Glucose, 0,292% Stärke, 2,566% Extrakt, 3,57% Asche. Die Blätter enthielten 58,75% W., 0,076% kristallinisches Sapotin, 0,115% amorphen Bitterstoff, 0,1% guttaperchaähnliche Substanz, 1,45% fettes Öl. D^{25}. 0,9918, von der Konsistenz des Kakaoöles, 2,51% Harz, 4,264% Harzsäure, 0,402% eisenschwärzende Gerbsäure. Die Stammrinde enthielt 56,0% W., 10,5% Asche, 0,044% kristallinisches Sapotin, 0,333% Bitterstoff, 0,35% guttaperchaähnliche Substanz, 0,15% Weichharz, 0,8% α-Harzsäure, ferner β-Harzsäure u. 0,112% eisengrünende Gerbsäure.

Sapota Achras Mill. var. sphaerica Bg.: Das Fruchtfleisch der 83 g schweren Frucht enthielt 74,634% W., 0,326% elastische Substanz, 0,0036% kristallinisches Sapotin, 0,616% kristallinisches Harz, 0,072% Harzsäure, 0,118% freie S., 0,5% Eiweifs, 10,367% Glucose, 4,935% Pektinstoffe, Schleim, 1,95% Asche. Die Blätter enthielten 44% W., 5% Asche, 0,865% Sapotin, 0,25% guttaperchaähnliche Substanz, 1,75% Fett, 0,984% α-Harzsäure, 0,77% β-Harzsäure, aber keinen amorphen Bitterstoff und keine Gerbsäure.

Lucuma caimito A. DC.: Die Samen enthielten 50% W., 0,0037% kristallinisches Ponterin, 1,192% amorphes Lucumin (Bitterstoff), 6,592% fettes Öl, 0,496% Harzsäure, 3,0% Eiweifs, 0,19% Saponin, 2,437% Glucose, 0,906% Stärke, 27,264% Extrakt, 3,75% Asche. Die Blätter enthielten 61,056% W., 2,6% Asche, 0,585% Wachs, 1,073% Weichharz, 2,926% Harzsäure, 0,527% amorphen Bitterstoff mit den Rkk. des Lucumins, aber keine kristallinische Substanz, kein Saponin u. keine Gerbsäure.

Chrysophyllum imperiale Bth. u. Hock.: Die Blätter enthielten 54,545% W., 5,455% Asche, 0,25% guttaperchaähnliche Substanz, 0,337% organische Kristalle (Mannit?), 0,0074% Cumarin, 0,037% amorphen Bitterstoff, 1,275% Weich-

harz, 0,675% indifferentes Harz, 0,975% Harzsäure, aber keine Gerbsäure. Die Stammrinde enthielt 53% W., 15,6% Asche, 2,4% elastische Substanz, 0,163% eines Glucosids, Chrysophyllin, 0,1% Cumarin, 0,022% amorphen Bitterstoff, 0,175% α-Harsäure, 0,893% β-Harzsäure, aber keine Gerbsäure.

Chrysophyllum perfidum Fr. Allem. Die Frucht ist giftig. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 28—48. [21/11. 1903.] Rio.) DÜSTERBEHN.

Ed. Griffon, *Untersuchungen über die Transpiration der Eucalyptusblätter.* Vf. vermutete, dafs die Eigenschaft der Eucalyptusanpflanzungen, Sumpfboden auszutrocknen, auf eine aufserordentlich starke Transpiration der Eucalyptusblätter zurückzuführen sei, und studierte infolgedessen die Transpiration dieser Blätter im Vergleich mit derjenigen der Birken-, Weiden-, Kirschlorbeer-, Eschen-, Erlen-, Linden-, Wallnufs-, Sophora-; Syringen- und Weinblätter. Er fand indessen keine auffallend grofsen Unterschiede in der Transpirationsenergie der verschiedenen Blätter. Es ist daher wahrscheinlich, dafs nicht eine besonders starke Transpiration der Blätter, sondern einerseits die Eigenschaft, sehr rasch eine starke Belaubung hervorzubringen, andererseits die Fähigkeit, sich einer starken Belichtung anzupassen, ohne die Transpiration wesentlich einzuschränken, die Ursache ist, welche den Eucalyptusbaum befähigt, den bekannten günstigen Einfluſs auf die Trockenlegung von Sumpfland auszuüben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 157—59. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

F. Strohmer und **A. Stift**, *Über die Veränderungen der Zuckerrübenwurzel bei Aufbewahrung unter Luftabschluſs.* Die aus früheren Verss. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **31**. 933; C. **1903**. I. 471) gezogene Schlufsfolgerung, dafs eine Abtötung der Rüben bald weit gröfsere Zuckerverluste u. fabrikative Schädigungen herbeiführen würde, als sie die Erhaltung des Lebens der Wurzel fordert, sollte durch die vorliegenden Verss. geprüft werden. 6 teils regelrecht geköpfte, teils an der Basis des Blattstiels abgeschnittene Rüben wurden nach sorgfältigem Waschen mit $HgCl_2$-Lsg. u. sterilem W. unter aseptischen Kautelen halbiert. Die eine Hälfte jeder Rübe wurde sofort, die andere nach 89-tägigem Aufbewahren in einer reinen, luftfreien CO_2-Atmosphäre analysiert. Nach dem Versuch besafsen die Rüben ein n. Aussehen, nur zeigte sich an einzelnen Stellen ein schleimiges, gummiartiges Sekret (Dextran), das von Leuconostoc mesenterioïdes verursacht worden war. Aus den Untersuchungsergebnissen ziehen Vff. folgende Schlüsse: Beim Lagern der Zuckerrübenwurzeln unter Ausschluſs von O_2 ist selbst bei Vermeidung von wirklicher Fäulnis u. Schimmelpilzbildung der Zuckerverlust ein weit gröfserer und die Nichtzuckerbildung eine weitgehendere als bei Aufbewahrung der Rüben unter Erhaltung der n. Atmung. Im ersten Falle ist allerdings meistens auch der Tätigkeit des Leuconostoc, dessen Beseitigung infolge seiner grofsen Widerstandsfähigkeit praktisch noch nicht möglich ist, eine wichtige Rolle zuzuschreiben. Die Zersetzungsvorgänge laufen hierbei fast ausschliefslich an den Rohrzuckermolekülen ab, die zum Teil in flüchtige Verbb., in nicht näher bestimmte, N-freie Extraktstoffe und durch die Tätigkeit des Leuconostoc in Invertzucker, bezw. in die oben erwähnte gummose Ausscheidung übergehen. Bei Eintritt wirklicher Fäulnis würde der Rohrzuckerverlust jedenfalls noch gröfser sein, wobei dann naturgemäfs auch die anderen Stoffgruppen in den Umsatz und Zerfall gezogen werden würden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **32**. 913—28. 27/1. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

J. Dauphin, *Einfluſs der Radiumstrahlen auf die Entwicklung und das Wachstum der niederen Pilze.* Vf. hat Kulturen einer Mortierellaart der Einw. von Radiumstrahlen unterworfen und dabei folgendes beobachtet. Die Radiumstrahlen

bringen das Wachstum des Myceliums zum Stillstand und verhindern das Keimen der Sporen. Sie bewirken das Auftreten von Cysten im Inneren der Fäden; diese Cysten sind hier augenscheinlich Verteidigungsorgane der Pflanze. Das Mycelium u. die Sporen, welche der Einw. der Radiumstrahlen unterworfen waren, sind nicht abgetötet, sondern befinden sich nur im Ruhezustand; sobald dieselben in n. Verhältnisse zurückgebracht werden, beginnen sie zu keimen, bezw. fahren sie fort, sich zu entwickeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 154—56. [18/1.*].) DÜSTERB.

Svante Arrhenius, *Zur physikalischen Chemie der Agglutinine.* Die von PH. EISENBERG und RICH. VOLK (Z. f. Hyg. **40**. 155—95) ausgeführten quantitativen Unterss. über Bindung zwischen Agglutinin und Bakterien gaben Vf. Veranlassung, die Ergebnisse jener Autoren einer rechnerischen Behandlung zu unterziehen. Tatsächlich zeigt sich nun, dafs bei konstanter Bakterienmenge die Menge B von freiem Agglutinin u. die Menge C an gebundenem Agglutinin durch folgende einfache Relation verbunden sind: $C = \text{konst.}\ B^{3/2}$. In der folgenden Tabelle sind die von EISENBERG und VOLK (S. 157 ihrer Mitteilung) experimentell ermittelten und die vom Vf. berechneten Werte für das eine der Sera angegeben. T ist die zugesetzte Agglutininmenge, wobei als Einheit diejenige durch Verdünnung hergestellte Serummenge gewählt ist, welche eben noch Agglutination bewirkt. Selbstverständlich ist $T = B + C$.

Frisches Typhusserum vom Pferde „Zoroaster", Aderlafs I.

T	C	B beobachtet	B berechnet	Konstante
2	2	0	0,024	—
20	20	0	0,69	—
40	40	0	2,1	—
67	67	0	4,0	—
200	180	20	19,7	24,4
400	340	60	52,9	22,6
2000	1500	500	478	23,7
10000	6500	3500	3390	28,2
20000	11000	9000	9160	25,4

Mittelwert der Konstante 24,7.

Hier wie auch in den Verss. mit den anderen Seris ist der beobachtete Wert für B geringer als der berechnete, was auf die Schwierigkeit der experimentellen Beobachtung zurückzuführen ist. Die 3 von demselben Pferde „Zoroaster" stammenden Sera sind verschieden kräftig im Verhältnis von 20000 (s. o.) zu 15000 und 45000; dennoch geben sie innerhalb der Versuchsfehler liegende gleiche Konstanten, 24,7 (s. o.), 24,6 und 26,4. Dagegen zeigt ein 1 Jahr altes Serum desselben Pferdes bei einem Agglutinationswert von 2400 eine Konstante von nur 10,9. Ähnliche Abnahmen der Konstanten werden auch durch hohe Temperaturen und chemische Agenzien, wie HCl und andere SS., Alkalien, Formol und Harnstoff, hervorgebracht. Auch Erhitzung der Bakterien führt zu einer starken Depression der Stärke des Bindungsverhältnisses. Auffallend ist jedoch, dafs in diesem Falle die Abnahme hauptsächlich bei Anwendung grofser Serummengen zutage tritt, dagegen nicht bei Anwendung kleiner Mengen. Eine ähnliche Abnahme der Konstante mit Steigerung der Serumkonzentration ist bei den durch Harnstoff geschwächten Seris wahrzunehmen. Auf diese beiden Fälle ist daher die obige Formel nicht anwendbar. Das Serum eines anderen Pferdes hat bei einem Wirkungswert von nur 320 pro ccm eine Konstante 6,5. Ähnliche Zahlen für die Konstante, nämlich 6,3, zeigen die Sera vom Kaninchen und der Ziege bei einem Wirkungs-

werte von 1000. Hiernach scheinen die verschiedenen Tierarten in Bezug auf Produktion des Serums sich ziemlich gleich zu verhalten, während andererseits verschiedene Individuen derselben Art gröfsere Unterschiede aufweisen. Für die einzelnen Sera ist weniger der Agglutinationswert charakteristisch, als die Höhe der Konstante, mit deren Zunahme auch die Menge des gebundenen Agglutinins unter sonst gleichen Bedingungen wächst. — Theoretisch läfst sich berechnen, dafs bei Veränderung auch der zweiten, bei der Agglutination wirksamen Substanz, der Bakterien, das Gleichgewicht durch folgende Gleichung ausgedrückt wird: C = konst. $B^{2/3} \cdot A$, wo A die Bakterienmenge bedeutet. Nach EISENBERG u. VOLK würde das Gleichgewicht erhalten bleiben, wenn das Verhältnis von $(B + C) : A$ unverändert bleibt; das würde zu der Gleichgewichtsformel führen: C = konst. $B^{2/3} \cdot A^{1/3}$. Wenn einzelne Verss. der genannten Autoren mit dieser Formel übereinstimmen, so bedürfen sie nach dem Vf. der Revision. Bei der Rk. zwischen Bakterien und Agglutinin entsteht kein im Serum gelöst bleibendes Prod., welches in Verbindung mit dem übrig bleibenden freien Agglutinin das Gleichgewicht stören könnte; denn Agglutinin, welches mehrmals mit Typhusbacillen im Gleichgewicht gestanden hat und demnach gröfsere Mengen des Reaktionsprod. enthalten müfste, verhält sich trotzdem wie frisches Serum. Demnach sammeln sich alle Reaktionsprodd. in der Bakterienzelle an. Der wirksame Bestandteil im Zellinhalte, welcher mit dem Agglutinin in Rk. tritt, mufs in grofsem Überschufs vorhanden sein, so dafs von Sättigung der Bakterien mit Agglutinin nicht die Rede sein kann. Zwischen dem Agglutinin in der Fl. und demjenigen in den Bakterien findet Gleichgewicht statt, so dafs bei Vermehrung des Agglutinins in der Fl. ein neuer Teil der Agglutininmoleküle in die Bakterien eintritt und absorbiert wird und umgekehrt bei Verdünnung des Agglutinins in der Fl. die Verb. im Bakterienkörper sich umsetzt und Agglutinin zur umgebenden Fl. abgibt. Die eigentümliche Erscheinung bei der Agglutination, dafs die ersten Agglutininmengen nahezu vollständig absorbiert werden — eine Erscheinung, welche bisher durch die Annahme verschiedener Agglutinine von verschiedener Affinität zum Bakterienkörper erklärt wurde —, läfst sich in einfacher Weise durch die Hypothese deuten, dafs die Anzahl der Agglutininteile in dem gebundenen u. in dem freien Agglutininmolekül verschieden ist und sich verhält wie 2 : 3. Dann ist das Absorptionsverhältnis:

$$C : B = \text{konst. } B^{-1/3} = \text{konst. } C^{-1/3};$$

d. h. es nimmt zu mit der Verdünnung, und zwar umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der absorbierten Menge. (Z. f. physik. Ch. **46**. 415—26. 29/1.)

KRÜGER.

Doyon und **Kareff**, *Einwirkung gewisser Substanzen auf das Glykogen der Leber*. Hunden, welche seit 24 Stunden gehungert hatten, wurde ein Leberstück von etwa 20 g herausgeschnitten, gleichzeitig eine Injektion in eine Darmvene von 0,1—0,2 g salzsaurem *Pilocarpin*, resp. von 0,01 g salzsaurem *Adrenalin* gemacht und nach Verlauf von 30, resp. 65 Minuten ein zweites gleich grofses Stück der Leber entnommen. Der Glykogengehalt der Leberstücke wurde nach FRÄNKEL-GARNIER bestimmt. Nach Pilocarpininjektion sank bei den einzelnen Tieren der Glykogengehalt der Leberstücke von 0,817 auf 0,247 g, resp. von 0,329 g auf Spuren und von 0,917 auf 0,242 g, während bei einem in gleicher Weise operierten, aber nicht injizierten Tiere die Menge des Glykogens fast dieselbe blieb (0,996 und 0,951 g). Pilocarpin vermindert daher den Glykogengehalt der Leber; gleichzeitig ist eine Vermehrung des arteriellen Zuckers festzustellen. Nach Adrenalininjektion sank die Menge des Glykogens von 0,61 g bis auf Spuren herab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 170—71. [18/1.*].)

KRÜGER.

William J. Gies, *Weitere, das „Ureïn" betreffende Tatsachen.* Aus Anlafs einer neueren Publikation in „Le Physiologiste Russe" macht Vf. darauf aufmerksam, dafs CHACE u. GIES (Medical Record **59**. 329; Biological Researches Nr. **31**. 1903) nachgewiesen haben, dafs das W. OVID MOORsche *Ureïn* kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch einer Anzahl der normalen organischen und anorganischen Harnbestandteile mit Reagenzien (Hg, Nitrate, Oxalate), die durch den sogen. Reinigungsprozefs in das Präparat gelangt sind. Die Giftwirkungen des „Ureïns" werden durch normale Harnbestandteile (K, Harnalkaloide) und durch bei der „Reinigung" eingeführte Stoffe veranlafst. „Ureïn" kann deshalb nicht als Ursache der Urämie angesehen werden, u. die weitgehenden biologischen Schlüsse, die MOOR aus der Existenz des Ureïns zieht, sind hinfällig. (Vgl. dazu die teilweise übereinstimmenden Angaben von KULIABKO, Bull. Acad. St. Pétersb. **13**. 489; C. **1901**. II. 497.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1295—96. Dez. 1903. Lab. of Physiological Chemistry of Columbia Univ.) ALEXANDER.

Karl Glaessner, *Über menschliches Pankreassekret.* Vf. war in der seltenen Lage, den bei einer Operation am Ductus choledochus durch ein Drainrohr abfliefsenden ganz normalen Pankreassaft des Menschen zu analysieren und folgendes festzustellen. Die Menge des sezernierten Sekrets beträgt täglich 500—800 ccm; das Sekret enthält kein Trypsin, sondern eine Vorstufe desselben, die durch Darmsaft aktiviert wird. Das fettspaltende und diastatische Ferment wird durch Darmsaft und Galle erheblich verstärkt. Die Hydrolyse der Stärke erfolgt nur bis zur Maltose, deren weitere Spaltung durch Darmsaft erfolgt. Disaccharide vom Typus des Milchzuckers und der Saccharose werden vom Pankreassekret nicht zerlegt. Saftquantität, Alkalität und Fermentmenge sind im nüchternen Zustande am geringsten, steigen bald nach Nahrungsaufnahme an und erreichen in der 4. Stunde ihr Maximum, um bis zur 8. Stunde der Verdauung abzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 465—79. 26/1. 1904. [23/12. 1903.] Berlin. Chem. Abteil. d. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Ludwig F. Meyer, *Über die Beziehungen zwischen Molekulargewicht und physiologischer Wirkung bei höheren Fettsäuren.* Erste Mitteilung. *Myristinsäure und Laurinsäure.* Besonders durch ältere Verss. von J. MUNK (VIRCHOWs Arch. **80**. 10) ist bewiesen, dafs die gewöhnlichen Fettsäuren der tierischen Fette (Öl-, Stearin- u. Palmitinsäure) den Eiweifsverbrauch schützen, u. im Sinne VOITs Nährstoffe sind. Gleiches hat Vf. durch exakte Stoffwechselverss. am Hund für die kohlenstoffärmeren SS., Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, und Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, nachgewiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 550—64. 26/1. 1904. [18/12. 1903.] Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) NEUBERG.

G. Galeotti, *Die Schwankungen der Alkalität des Blutes auf dem Gipfel des Monte Rosa.* Im Anschlufs an die Unterss. von MOSSO u. MARRO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 460. 466; C. **1903**. II. 687. 688) hat Vf. an sich selbst, an Kaninchen, Hunden und Affen Verss. bezüglich der Alkalität des Blutes in Capanna Regina Margherita gegenüber der von Turin angestellt. In allen Fällen ergab sich eine starke Abnahme der Alkalität des Blutes, die zwischen 36—44° schwankte; so fand Vf. z. B. an sich die Alkalität des Blutes (100 ccm) in mg NaOH gemessen in Turin zu 450, in Capanna Margherita zu 250. Eine Verminderung der Alkalität (13—15%) zeigte sich auch, als 2 Hunden in Turin eine an O ziemlich arme Gasmischung zum Einatmen geboten wurde. Die Abnahme der Alkalität des Blutes ist darnach vor allem auf den geringeren Gehalt an O unter vermindertem Druck zurückzuführen. Bei ungenügender Menge von O sollen ferner nach anderen Forschern im Blute gröfsere Mengen von Fettsäuren und speziell von Milchsäure

auftreten; daraus würde sich dann natürlich auch eine Abnahme der Alkalität des Blutes unter vermindertem Druck ergeben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 646—56. 20/12. 1903. IV. Expedition auf den Monte Rosa.) ROTH-Breslau.

G. Moussu u. **J. Tissot**, *Bestimmung des intraorganischen Verbrennungswertes in der Parotis des Rindes während der Ruhe und Tätigkeit.* Um die Größe des innerorganischen Verbrennungswertes der Parotis, welcher durch die Menge des verbrauchten Sauerstoffs ausgedrückt wird, zu ermitteln, ist bei Berechnung der Blutdurchlaufsmenge die Menge des ausfließenden Speichels mit in Rechnung zu ziehen, d. h. während im Zustande der Ruhe, wo die Parotis keinen Speichel absondert, die eintretende arterielle Blutmenge durch die austretende venöse Blutmenge gemessen wird, ist während der Tätigkeit der Drüse die eintretende Blutmenge gleichzusetzen der Summe aus austretender Blutmenge und Speichelmenge. Aus den Zahlen, welche die pro Minute ausgeflossenen Mengen an venösem Blute u. Speichel angeben, ist in Verb. mit den Analysenzahlen der Gase des arteriellen u. venösen Blutes berechnet, daſs der Verbrauch an Sauerstoff in der Parotis des Rindes während der Tätigkeit $2^1/_2$ mal so groſs ist wie im Zustande der Ruhe. Die Tätigkeit der Drüse wurde bei den operierten Tieren durch direkte Reizung des Parotisnerven aufrecht erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 171—73. [18/1.*].) KRÜGER.

Hans Richard Weiſs, *Zur Kenntnis der Trypsinverdauung.* Die Halogensalze der Alkalien stören die Trypsinverdauung sehr wenig, am stärksten NaCl, weniger KCl, noch weniger die entsprechenden Bromide und Jodide. Natriumoxalat wirkt sicherlich stärker hemmend als NaCl. Erheblich stärker als die Halogensalze schädigen die Sulfate bei gleicher Konzentration; als fördernd erweist sich Dinatriumphosphat, ohne Einfluſs ist der Borax. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 480—91. 26/1. Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) NEUBERG.

E. Varenne, **J. Roussel** und **L. Godefroy**, *Wirkung des Anethols auf den Organismus.* Die aus Anis verschiedener Herkunft bereiteten Öle erwiesen sich nicht als giftig; das Gleiche gilt für das Anethol. Letzteres kann man für therapeutische Zwecke verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1294—96. [28/12.* 1903.].) PROSKAUER.

Adalbert Gregor, *Über den Einfluſs von Veratrin und Glycerin auf die Zuckungskurve funktionell verschiedener Muskeln.* Vf. untersucht die Wirkung von Veratrin und Glycerin auf Zuckungshöhe u. Kontraktur des Musculus dorsalis scapulae und des M. triceps brachii vom Frosche. (PFLÜGERs Arch. **101**. 71—102. 19/1. Insbruck. Physiol. Inst. der Univ.) KRÜGER.

P. Bergell u. **R. Pschorr**, *Chemische Konstitution des Morphins und ihre Beziehung zur Wirkung.* Die Vff. erhalten die Richtigkeit ihre Befunde gegenüber denen von VAHLEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 30; C. **1903**. II. 898) aufrecht. Insbesondere zeigen sie, daſs VAHLEN sein Präparat von „*Epiosinchlorid*“ irrtümlich für rein gehalten hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 572—74. 28/1. 1904. [18/12. 1903.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

J. Danysz, *Die Wirkung des Radiums auf verschiedene Gewebe.* Vf. hatte früher schon über die pathogene Einw. der Strahlen und Emanationen des Radiums auf verschiedene Gewebe und Organismen berichtet (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 461; C. **1903**. I. 729). Mit Radiumbromid und einer Mischung von gleichen Teilen Radium- und Bariumchlorid angestellte Verss. zeigten, daſs die Schwere der Ver-

letzungen mit der Reinheit des Präparats und der Dauer der Einw. zunimmt. Vf. beschreibt das mkr. Aussehen der veränderten Gewebe. Diejenigen junger Tiere sind empfindlicher für das Radium, als die Gewebe erwachsener; dies trifft namentlich für das Epithel zu. Es ist dieser Befund wichtig, weil er auf die spezifische Einw. der Radiumstrahlen auf Neubildungen hinweist, welche zerstört und durch die Haut und Muskeln hindurch bedeutend verändert werden können. — Im Glase ausgeführte Verss. zeigten ferner, daſs durch Radiumbromid hämolytisches Hundeserum sein hämolytisches Vermögen nach 3 Tagen verliert, wogegen die Wirksamkeit von Trypsin merklich nach 14-stündiger Bestrahlung zugenommen hatte. Diphtherietoxin, die proteolytische Diastase des Milzbrandes, sowie Ricin wurden selbst nach längerer Einwirkungsdauer fast gar nicht beeinfluſst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1296—98. 16/1. 1904. [28/12.* 1903.].) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Peter Ravn Sollied, *Studien über den Einfluſs von Alkohol auf die in verschiedenen Brauerei- und Brennereimaterialien sich vorfindenden Organismen, sowie Beschreibung einer gegen Alkohol sehr widerstandsfähigen neuen Pediokokkusart (Pediococcus Hennebergi n. sp.).* Mit (von 1% an) ansteigendem Alkoholgehalte wurde eine verschiedene Vegetation bei Kulturverss. mit geschrotetem Darrmalz erhalten. Ein ursprünglicher Gehalt von 10% u. darüber verhinderte die Entw. der Schimmelpilze, aber erst bei einem ursprünglichen Gehalte von 15% diejenige aller Bakterien. Die Entw. der S. bildenden Organismen wurde bei 5% etwas, bei 10% u. darüber stark gehemmt; auch bei ursprünglich 10% A. fand sich nach 8 Tagen erst eine Pediokokkusart entwickelt. Nach der gleichen Zeit war bei 0—1% A. eine starke, bei 5% eine geringe Abnahme der Säuremenge vorhanden. Durch die Schimmelpilze und Kahmhefen wurde die entstandene S. weiter aufgezehrt. — Bei Grünmalzverss. waren die Pediokokken, die darauf vorkamen, gegenüber 10% A. noch widerstandsfähig. In allen Fällen nahm die Säuremenge bis zum 10. Tage zu. Auf Grünmalz scheinen mehr S. bildende Arten vorzukommen, als auf dem Darrmalz. — Es wurden ferner Brennereimaterialien (Roggenschrot, mit und ohne Mischung mit Darrmalz, Kartoffeln, Kartoffelmaische) untersucht; auch hier war bei 10% A. eine Bakterienentw. möglich; die hemmende Wirkung des A. scheint gröſser bei der Dünnmaische als bei der Dickmaische zu sein. Bei 40 und 30° war in letzterer mehr S. festzustellen, als bei 50°; das Optimum der Säurebildung bei der Dünnmaische lag bei 30°.

Es wurden weiter verschiedene Nährfll. (W., Hefew., Dextrosehefew., Würze, Bier, Stärkekleister) mit und ohne A. geprüft unter Mitbenutzung von Brauerei- und Brennereimalz. Bei 5—7,5% wurde bei Brauereimalz die Bakterienentw. gehemmt; am häufigsten lieſsen sich Pediokokken, Streptokokken, Milch- und Essigsäurebakterien beobachten. Brennereimalz lieferte noch bei 3% A. schwache Fäulnis; bei 5% A. fand sich hauptsächlich eine Kahmhefe, und erst 10% verhinderte jede Entw. Es folgen Verss., um diejenige Säuremenge zu erfahren, welche im Malz vorhanden ist und daraus durch W. ausgezogen werden kann. Hier zeigte sich Toluol zur Sterilisierung nicht ausreichend. Die Arbeit schlieſst mit der Angabe der Reinkulturen einiger Organismen, die gegen gröſsere Mengen A. widerstandsfähig sind. Die dabei isolierte Pediokokkenart erwies sich mit den bisher näher bekannten Pediokokken nicht als identisch und wurde Pedioc. Hennebergi genannt; er erzeugt aus Rohrzucker und Maltose S. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 3—8. Aas in Norwegen. Botan. Lab. Inst. f. Gärungsgewerbe Berlin.) PROSKAUER.

J. J. Van Hest, *Quantitative Bestimmung der Hefenernte aus der Stickstoffaufnahme der Hefe und die Beziehung zwischen Alkoholbildung und Stickstoffaufnahme.* In vorliegender Arbeit hat Vf. die Frage bearbeitet, ob man die Hefenernte am Ende der Hauptgärung aus der Aufnahme von N-Verbb. bestimmen könne. Ermittelt man den N-Gehalt der Würze vor und nach der Gärung, dann ist nach regelmäfsig verlaufender Gärung die Berechnung der Hefeernte möglich; die B. von A. ist dabei umgekehrt proportional der N-Aufnahme. — Die Hefenzellen, welche sich während der Gärung bilden, liefern bei dieser biologischen Funktion keinen oder sehr wenig A. Später, nach dem 3. Gärungstage, wenn die biologische Tätigkeit — Ernährung und Vermehrung — aufhört, und die meisten jungen Zellen ausgewachsen sind, ist die Menge der Hefenzellen, die physiologisch zu arbeiten im stande sind, am gröfsten, und folglich mufs auch dann die Menge des gebildeten A. gröfser sein. — Die N-Best. gestattet demnach die Hefenaussaatmenge festzustellen und das Verhältnis des erzeugten A. und aufgenommenen N zu finden. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 1—3. 2/1.) PROSKAUER.

Carl Bergsten, *Bestimmung der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe mittels Vortrocknung durch Chlorcalcium.* LINDNER schlug vor, dafs man durch Austrocknung die n. Hefe in der Stellhefe zum Absterben bringen solle, um die wilde Hefe sicherer darin nachweisen zu können. Vf. empfiehlt hierzu $CaCl_2$. Man wägt 1 g Stellhefe ab, überstreut dieselbe nach Ausbreiten in dünner Schicht in einer Petrischale mit ausgeglühtem, gepulvertem $CaCl_2$ und verreibt die M. mit flambiertem Pistill. Nach Überschichten mit $CaCl_2$ wird die M. $^1/_2$ Stde. lang in einem Exsikkator belassen. Darauf wird sie in 100 ccm sterilem W. gel. und 1 ccm dieser Lsg. auf das 10fache mit steriler Würze verdünnt, wovon 1 ccm zur Tropfen- oder Gelatineplattenkultur dient. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 8. 2/2.) PROSK.

Lindner, *Bestimmung der Anzahl der wilden Hefe in der Stellhefe. Bemerkung zu vorstehender Arbeit.* Es soll, wie BERGSTEN es getan, für jede Hefe ermittelt werden, nach wie langer Einw. das $CaCl_2$ die Kulturhefezellen zum Absterben bringt, u. nicht für jede Hefeanalyse dasselbe Schema angewendet werden. Sicherlich geht auch eine Anzahl wilder Hefen bei der $CaCl_2$-Behandlung zu Grunde, die mit berücksichtigt werden müssen, zumal, wenn es sich um Feststellung des Zahlenverhältnisses zwischen Kultur- und wilden Hefen handelt. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 8—9. 2/2.) PROSKAUER.

Harald R. Christensen, *Zwei neue fluoreszierende Denitrifikationsbakterien.* Vom Bac. pyocyan. weifs man, dafs er KNO_3 unter Entw. von N zers. vermag. Die beiden vom Vf. beschriebenen Fluoreszenzbakterien, *Bac. denitrificans fluorescens a* u. *b*, unterscheiden sich scharf sowohl vom Bac. pyocyaneus, als auch vom Bac. fluoresc. liquefac., besonders durch Nichtverflüssigung der Gelatine. Der Bac. *a* wurde in Gartenerde, *b* in Pferdemist gefunden. Während Bac. *a* direkt Nitrat in Bouillon reduziert, ist Bac. *b* nur in Synergetik mit anderen Formen, die Nitrat zu Nitrit reduzieren, im stande, Nitratbouillon unter Schaumbildung zu vergären. Die Bakterien gedeihen in Nitratbouillon sehr gut. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 190—94. Kopenhagen. Agrikult.-chem. Lab. d. Univ. Königsberg i. Pr.) PROSKAUER.

G. Cantin, *Über die Zerstörung der Wintereier der Phylloxera durch Lysol.* Durch eine Bekämpfung der Wintereier der Phylloxera im Winter mit einer 5%ig. Lysollsg. ist es dem Vf. gelungen, einen bereits als verloren betrachteten Weinstock, der ohne diese Behandlung auch sicher zu Grunde gegangen wäre, zu retten u. wieder vollständig tragfähig zu machen u. ferner eine Neuanpflanzung französischer Reben

in einem mit Phylloxera verseuchten Boden gegen diese zu schützen u. im besten Wachstum zu erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 178—79. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

C. Mai, *Neuerungen in der Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate.* Bericht über Darst. und Unters. neuer und älterer Arzneimittel. (Chem.-Ztg. **28**. 99—104. 3/2.) VOLLAND.

Léon Schmitt, *Alkoholische Tinkturen von stark wirkenden Drogen.* Die internationale Konferenz zu Brüssel im Sept. 1902 hatte beschlossen, die Tinkturen von stark wirkenden Drogen in der Weise herzustellen, daſs man zur Perkolation 70-gräd. A. verwendet, u. daſs 10 Tle. Tinktur auf 1 Tl. der Droge kommen. BOURQUELOT hat den Vf. veranlaſst, die so bereiteten Tinkturen mit denjenigen zu vergleichen, welche nach dem Französ. Arzneibuche von 1884 und dessen Supplement von 1895 hergestellt sind. In diese Unterss. wurden hineingezogen Aconitwurzel, Belladonna, Kanthariden, Colchicum, Digitalis, Bilsenkraut, Brechnuſs und Strophantus; Opium wurde bei Seite gelassen, weil darüber schon sehr viele Arbeiten vorliegen. Alle diese Drogen wurden, so weit es möglich war, ganz gleichmäſsig zu Tinkturen verarbeitet. Bestimmt wurde die D., die Trockensubstanz (lufttrocken u. im Vakuum), die Asche, die Acidität, der „Koeffizient für W." nach DOMERQUE, d. h. diejenige Menge von W., die in der Tinktur eine beständige Trübung hervorruft, und auſserdem wurden die für jede Tinktur charakteristischen, chemischen Rkk. angestellt. Dabei wurden die Bereitungsweisen anderer Arzneibücher mit berücksichtigt. In den vorliegenden Teilen werden die Resultate, die mit den acht ersten Drogen erhalten wurden, mitgeteilt. (Forts. folgt.) (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 5—10. 56—63. 126—132. 1/1. 15/1. u. 1/2.) PROSKAUER.

A. Ammelburg, *Über das Anästhesin.* Vf. berichtet über die Zus., Darst., Eigenschaften u. Anwendung des Anästhesin-Ritsert (p-Amidobenzoesäureäthylester). (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 20—23. [20/11. 1903]. Höchst a/M.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Euguformum solubile* ist eine 50%ig. Euguformlsg. in Aceton (Euguform = acetyliertes Methylendiguajakol). — *Hämoprotagon* ist ein Hämolecithin, welches aus Nervensubstanz u. Hämoglobin bestehen soll. — *Musin* ist gezuckertes Fettalbuminat des Ricinusöles, *Nutrin* ein solches des Olivenöles; ersteres wird als Abführmittel, letzteres als Nutriens empfohlen. — *Rhomnol* ist chemisch reine Nukleïnsäure, $C_{40}H_{51}O_{37}N_{14}P_4$, weiſses oder grauweiſses, in Alkalien l. Pulver. — Ein *Tuberkulose-Antitoxin* hat F. FIGARI, Genua, durch Trocknen des Koagulums des Blutes immunisierter Tiere hergestellt. (Pharm. Zeitung **49**. 82. 27/1.) DÜSTERBEHN.

E. Baroni, *Das Eisenammonium- und das Eisennatriumcitrat zum subkutanen Gebrauch.* (Vergl. Vf., Giorn. Farm. Chim. **50**. 385.) Um eine zu Injektionen geeignete Lsg. von Eisencitrat zu haben, muſs man direkt titrierte Lsgg. der Alkalieisencitrate in vor Luftzutritt geschützten App. bereiten und dieselben alsbald einschmelzen. Bei Lsgg. unter 5% empfiehlt sich die Darst. des *NH_4-Salzes*, $C_6H_5NH_4FeO_7$, bei höherprozentigen Lsgg. die des entsprechenden *Na-Salzes*, $C_6H_5NaFeO_7$, das die analoge Wirkung zeigt. Zu seiner Darst. läſst Vf. auf eine w. Lsg. von Mononatriumcitrat in einer H-Atmosphäre feingeschnittenes Eisen einwirken. (Giorn. Farm. Chim. **53**. 5—9. 15/1.) ROTH-Breslau.

Agrikulturchemie.

Bouilhac und **Giustiniani**, *Über eine Kultur von Buchweizen bei Gegenwart einer Mischung von Algen und Bakterien.* Die von vielen Autoren unternommenen Verss., Mikroben, welche N zu binden vermögen, für landwirtschaftliche Zwecke auszunutzen, haben die Vff. veranlafst, die Mischung von Nostoc punctiforme und Anaboena, die mit Bakterien bedeckt waren, nach der gleichen Richtung hin zu studieren. Die benutzten Sandböden (in Töpfen) waren völlig von organischen Stoffen befreit. Der eingesäte Buchweizen entwickelte sich normal dank dieser Mikroorganismen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1274—76. 16/1. 1904. [28/11.* 1903.].) PROSKAUER.

Albin von Rudno Rudzinski, *Über die Bedeutung der Pentosane als Bestandteile der Futtermittel, insbesondere des Roggenstrohes.* Durch Anbauverss. hat Vf. ermittelt, dafs die Pentosanb. im Roggenstroh unabhängig von der Düngung erfolgt. Die Pentosane sind im Halm nicht gleichmäfsig verteilt; sie finden sich am reichlichsten in der Ährenspindel, die Spreu ist pentosanreicher als das Stroh, und in diesem scheint der Pentosangehalt von der Wurzel nach der Ähre zuzunehmen. Der Verdauungskoeffizient für die Pentosane im Roggenstroh beträgt im Mittel 46,83%, der von Ähren und Spreu 39,89%. Bei der Aufschliefsung des Strohes nach LEHMANN erhöht sich die Verdaulichkeit auf 70,20%, die der Rohfaser auf 61,49%. Doch ist aufgeschlossenes Stroh wegen einiger physiologischen Nebenw. nicht für alle Fälle als Futtermittel zu empfehlen. Allgemein scheinen die Pentosane besser ausgenutzt zu werden als die Rohfaser. (Z. f. physiol. Ch. **40**. 317—90. 26/1. 1904. [16/11. 1903.] Halle a/S. Landwirtschaftl. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

W. Rosam, *Melassedauerfutter aus Samenrübenstroh.* Das Stroh, das sonst nur zu Streu- und Düngezwecken verwendet werden kann, läfst sich mit Vorteil als Futtermittel gebrauchen, wenn man es in der Gröfse von Malzkeimen etwa vermahlt (für diesen Zweck hat sich die Universalmühle der Fabrik Elbthal-Dresden bewährt) u. mit Melasse im Verhältnis 1 : 1 mischt. Das geruchlose Samenrübenstroh und das Melassefutter zeigten folgende Zus.: 11,22, bezw. 19,86% W., 3,0, bezw. 5,64% nicht eiweifsartige N-Substanzen, 2,94, bezw. 0,92% Eiweifs, 1,83, bezw. 0,28% Fett, 36,54, bezw. 19,44% Rohfaser, 33,59, bezw. 19,87% nicht bestimmte N-freie Extraktstoffe, 10,2, bezw. 8,7% Reinasche und 0,68, bezw. 0,09% Sand. Das Melassefutter besafs aufserdem noch 25,2% Rohrzucker. Nach Fütterungsversuchen an Milchkühen erwies sich eine Zulage von 1 kg der Strohmelasse zum Grundfutter (sowohl bei Trocken- wie bei Frischfütterung) fast ganz gleichwertig einer Zulage von 1 kg Kleie. Der Fettgehalt der Milch wurde nicht verändert. Auch bei sehr hohen Gaben wurden nachteilige Folgen nicht beobachtet. Die Erzeugungskosten des Melassefutters waren fast um die Hälfte geringer als der Preis der Weizenkleie. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **32**. 947—52. 27/1. Jenč-Böhmen.) MACH.

J. Novák, *Strohmelassefutter.* Fein gemahlenes Stroh ist, seitdem die Verbesserung der Mühlen das Mahlen sehr erleichtert hat, ein vorzügliches Aufsaugungsmaterial für Melasse. Eine Mischung von 25 kg Stroh und 75 kg Melasse stellt ein trocknes und sehr haltbares Futter dar. Wesentlich mehr Melasse zu nehmen, ist kaum ratsam. Vf. empfiehlt den Zuckerfabriken, die Herst. dieses Melassefutters in gröfserem Mafsstabe in die Hand zu nehmen, da sie in der Lage wären, den Landwirten, die dafür das nötige Stroh zur Verfügung zu stellen

hätten, das Futter zu einem billigen Preise abzugeben. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 212—14. Januar. Königsfeld bei Brünn.) MACH.

H. Svoboda, *Das Preisprobemelken mit Futterverbrauchskontrolle anläfslich der 3. Kärntner Landestierschau in Klagenfurt.* Unter dem Gesichtspunkt, dafs nur die genaue Kenntnis des Futterverbrauchs neben der der Milchleistung erst ein richtiges Bild von der Leistungsfähigkeit einer Milchkuh gibt, wurde ein 7tägiges Probemelken unter Berücksichtigung aller einflufsreichen Umstände an 15 Kühen durchgeführt. Die hauptsächlichsten Ergebnisse des Versuches, dessen Anordnung und Durchführung hier nicht wiedergegeben werden können, sind folgende: 1. Bei Berücksichtigung der Milchleistung allein erhält man ein ganz falsches Bild von dem wirtschaftlichen Wert einer Kuh. — 2. Die leichten Kühe übertrafen die schweren in Milchergiebigkeit u. Qualität, benötigten aber die gröfseren Futtermengen. — 3. Gute Qualität u. grofse Quantität der Milch schlossen sich nicht aus; die milchergiebigen Kühe lieferten eine gleich gute, ja sogar eine fettreichere Milch als die weniger milchergiebigen. — 4. Die Milchergiebigkeit nahm bei steigendem Alter (bis zum 5. Kalbe) zu. — 5. Unter den 15 Kühen befanden sich vier, die das ihnen gereichte Futter nicht bezahlt machten. Vf. regt zur Hebung der Rentabilität der Milchwirtschaft die Gründung von Kontrollvereinen nach dänischem Muster an. (Klagenfurt **1903**; Sep. vom Vf.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Domenico Lovisato, *Der Greenockit im Bergwerk von Montevecchio.* (Vergl. RIMATORI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 263; C. **1903**. I. 1274) Vf. beschreibt das für Sardinien und anscheinend auch für ganz Italien neue V. von Greenockit, der nach Analysen von RIMATORI in %: 66,13 CdS, 21,14 $ZnCO_3$ + $FeCO_3$, 8,48 Gangart u. 4,25 W. und Verlust enthielt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 642—46. 20/12. 1903.) ROTH-Breslau.

A. Geiger, *Künstliche Darstellung des Krugits,* $Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$. Im oberen Steinsalz zu Neustafsfurt wurde Krugit in Nestern gefunden, das eine Mal 30—35000 kg, das andere Mal 2500 kg. Die künstliche Darst. wurde zunächst aus 1 Polyhalit und 2 Gips versucht, von der Annahme ausgehend, dafs der Krugit aus diesen beiden Mineralien entstanden sei, diese Verss. blieben aber erfolglos. Nunmehr wurde er als Polyhalit aufgefafst, dem Sulfate entzogen sind, und es wurde von der Lsg. ausgegangen, aus der BASCH den Polyhalit darstellt, natürlich unter Weglassung von $MgSO_4$. 1000 H_2O, 43 $MgCl_2$, 8 K_2SO_4 im Betrage von 283 g wurden mit 20 g Gips (aus Alabastergips mit überschüssigem W. erhalten) längere Zeit in der Porzellanflasche gekocht. Nach 6 Tagen war der Gips vollständig in Kriställchen anderer Form (wohl rhombisch) von der Zus. des Krugits umgewandelt. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 1123—24.) ETZOLD.

B. Lotti, *Geologische Verhältnisse und Genesis der Zinnoberlagerstätte von Corte vecchia am Monte Amiata.* Die Lagerstätte ist an eine Linse von Nummulitenkalk gebunden, über der alternierend kalkige und tonige Schichten lagern, während nach unten cretaceïsche weifse und rote Kalke, Fucoidenschiefer, Phtanitenkalke und mergelige Schiefer folgen. Der Nummulitenkalk wird durch Verwerfungen abgeschnitten. Der stark zerklüftete Nummulitenkalk ist für W. durchlässig, die über- und unterlagernden Schichten sind das nicht. Die Vererzung mit Zinnober ist an den Übergang der hangenden kalkig-tonigen Schichten in den Nummuliten-

kalk und an den des letzteren in die Senonschichten gebunden, hier wurden das Ca-Carbonat der Kalke u. psammitischer kalkiger Schichten durch Zinnober ersetzt und die mergeligen Gesteine imprägniert, dabei aber auch fast überall Pyrit und Gips abgesetzt. Die Genesis der Lagerstätten ist also wie folgt zu denken: Schwefelsaure Zinnoberlsgg. stiegen auf einer tief niedersetzenden Spalte empor, zirkulierten in dem klüftigen Kalk, ohne hier wesentlich Erz abzusetzen, da der Ton fehlte, wohl aber geschah der Erzabsatz an der hangenden und liegenden Grenze, wo die kalkig-tonigen Gesteine vermöge ihrer Undurchlässigkeit die Lsgg. zum Verweilen zwangen, und der Tongehalt den Erzausfall begünstigte. (Z. f. prakt. Geologie **11**. 423—27.) ETZOLD.

G. Klemm, *Untersuchungen an den sogen. „Gneisen" und den metamorphen Schiefergesteinen der Tessiner Alpen.* Durch die Unters. wird nachgewiesen, daſs der Tessiner „Gneiſs" ein echter Granit mit primärer Fluidalstruktur ist. Die ihn bedeckenden Schiefergesteine haben durch den Granit eine echte Kontaktmetamorphose erfahren. Der Tessiner Granit ist nicht archäisch, sondern jungtertiär. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 46—65. 14/1. [7/1.*] Darmstadt.) MITTASCH.

H. Arsandaux, *Noseantrachyt aus dem französischen Sudan.* Das Baumaterial des befestigten Wachhauses Sénoudébou (Kreis Bakel) bildet ein Trachyt, bestehend aus Anorthoklas, Anomit, Nosean und accessorischem Sodalith. Das Gestein umschlieſst zahlreiche Einschlüsse eines augitarmen Anorthoklastrachyts, sowie von Feldspatbasalt. Da die Einschlüsse nicht vollständig entfernt werden konnten, ist der Magnesiagehalt bei der Analyse ziemlich hoch, dahingegen derjenige an Kieselsäure und Alkalien zu niedrig ausgefallen.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Cl	Glühverl.
58,9	1,0	18,8	2,2	1,8	2,7	3,2	3,5	6,6	0,22	0,15	2,7

Da im Glühverlust die schweflige S. und das Chlor mit enthalten sind und bei der Summierung von jenem abgezogen werden müssen, erhält man im ganzen 101,4; D. 2,44. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 163—65.) HAZARD.

A. Denckmann, *Über die Verbreitung von dichten Kalken („Wasserkalken") im westfälischen Devon.* In den paläozoischen Schichten des Sauerlandes ist dichter Kalk von der chemischen Zus. des Wasserkalkes im allgemeinen da entwickelt, wo im oberen Mitteldevon und im unteren Oberdevon Hochseefacies (Ammonitidenkalkfacies) vorhanden ist, in der Korallen- und Brachiopodenfacies findet sich dagegen kristallinischer Weiſskalk. Bei Brilon und Bonzel sind kleinere Vorkommnisse schon im Betrieb. Für einen groſsen Abbau würde nach Vf. zunächst das zwischen Hönne und Roer gelegene Gebiet, sowie die Gegend von Warstein in Betracht kommen. Für die Verwendbarkeit als Wasserkalk spricht die chemische Zus., wie Analyse 1. und 2. des Adorfer und 3. des Clymenia annulata-Kalkes von Asbeck beweisen. Im allgemeinen enthalten die Plattenkalke mehr Kalk, die Knollen-(Kramenzel-)kalke mehr Kieselsäure, Ton und Eisenoxyd.

	Ton, Sand, Eisenoxyd	Calciumcarbonat	Magnesiumcarbonat
1.	12,60	86,30	1,10
2.	19,00	80,20	0,80
3.	24,10	74,70	1,20.

(Z. f. prakt. Geologie **12**. 20—22.) ETZOLD.

G. Müller, *Das Vorkommen von Petroleum in Westfalen.* Aus einem Bohrloch

in der Nähe von Olfen brach 1902 bei 640 m Teufe W. unter Druck hervor, dann folgte eine starke Explosion. Auch später trat noch wiederholt Gas aus, brannte angezündet mit 6 m langer leuchtender Flamme und verbreitete einen Petroleumgeruch. Aufgefangenes W. überzog sich mit einem fettigen, buntschillernden Überzug. Das Loch dürfte im oberen Brongniartipläner gestanden haben. Auch bei Walstedde fand bei 190 m Teufe ein Gasausbruch aus Plänerkalk statt verbunden mit Wasserauftrieb. Wahrscheinlich rühren beide Phänomene von Erdölansammlungen nicht von KW-stoffen her, denn zwischen Ahlen-Drensteinfurt und und Ahlen-Sendenhorst wurde Kohlensandstein erbohrt, der mit gelbgrüner, fettiger M. durchtränkt war und monatelang nach Petroleum roch. Hiernach würde das mutmaßlich vorhandene Erdöl dem Steinkohlengebirge angehören, ähnlich wie solches in Wettin an der Saale beobachtet wurde. (Z. f. prakt. Geologie **12**. 9—11.)

ETZOLD.

F. Ludwig, *Chemische Untersuchung einiger Mineralseen ostsibirischer Steppen.* Die untersuchten Seen liegen in den Salzsteppen zu beiden Seiten des Jenissei im Minussinskschen Kreise des Gouvernement Jenisseisk. Analysiert wurde sowohl das W., wie das am Ufer oder am Grunde ausgeschiedene Salz (Busun), der Schlamm und eventuell die Algenschicht. Hauptbestandteile sind Kochsalz und Glaubersalz (letzteres bis zu 99% angereichert). Aus der älteren Literatur ließ sich nachweisen, daß die Seen in Bezug auf Umfang, Salzgehalt und chemische Zus. wesentlichen Schwankungen unterworfen sind. Lohnende technische Verwertung ist bei der abgeschiedenen Lage zunächst ausgeschlossen. Ob der Salzgehalt die Folge der Konzentration zugeführten nur schwach salzhaltigen Wassers ist oder von der Auslaugung von Salzstöcken herrührt, ließ sich nicht ermitteln. (Z. f. prakt. Geologie **11**. 401—13.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Heinrich Frings jr., *Ein neuer Titrierapparat für Massentitration.* Um eine größere Anzahl von Titrationen ein und derselben Art hintereinander rasch und bequem ausführen zu können, hat Vf. den in Fig. 8 abgebildeten App. konstruiert. Hierbei wird das Füllen der Bürette bis zum Nullpunkt, das Abmessen der zu titrierenden Fl., deren Überführung in die Titrierschale u. das Zusetzen des Indikators von einem Punkte aus mit drei einfachen Handgriffen besorgt. Auf einem Eisenstativ steht die Vorratsflasche *2* für die Titerfl. In ihrem Halse sitzt luftdicht ein T-Rohr *3*, deren unteres Ende bis fast auf den Flaschenboden reicht, während das obere in eine entsprechend zu füllende Kugel *4* (z. B. Natronkalk für CO_2-Absorption) führt. In dem Bodentubus der Flasche ist ein Glasrohr *6* eingedichtet. *5* ist der in der Nebenfigur 9 vergrößerte Hauptarbeitshahn. Das Hahngehäuse hat folgende Ansätze: *7* ein Rohransatz für die eintretende Normalfl., durch einen Schlauch *15* mit *6* verbunden; *8* die Bürette *13*, in deren verjüngten Teil der Nullpunkt *A* fällt (Schlauch *16* verbindet *13* mit *3*); *9* eine Pipette *14* mit automatischer Flüssigkeitsabmessung (im allgemeinen von 10 ccm Inhalt = Marke *B*). Oben trägt die Pipette in einem dichten Gummistopfen den Eingußtrichter *17* und ein genau auf *B* einstellbares Heberchen *18*; *10* ist die Auslaufspitze für die Normallsg., *11* diejenige der zu titrierenden Fl. Der Hahnstöpsel ist mit drei Kanälen versehen: *20* verbindet *7* mit *8*, also *2* mit *13*; *22* verbindet bei gleicher Hahnstellung *9*, bez. *14* mit *11*; *21* verbindet bei Drehung des Hahnes um 90° *8*, bez. *13* mit *10*; *24* ist ein mit der Auslaufspitze *23* versehener Gummiball zur Aufnahme des Indikators und *12* mit dem Hohlraum *27* der Ansatz für ein Luftventil (s. S. 607).

Die Handhabung des App. ist folgende: Nach Füllung der Pipette bis zur

Marke *B* dreht man den Hahngriff in die in der Hauptfigur dargestellte senkrechte Lage. Dadurch entleert sich die zu titrierende Fl. durch *22* u. *11* in die Titrierschale, während gleichzeitig die Normallsg. durch *6*, *15*, *20*, *8* in die Bürette *13* eintritt. Entsprechend dringt durch das untere Ende von *3* die aus der Bürette verdrängte Luft durch *16* in die Vorratsflasche *2*. Die durch *6* u. *15* abfliefsende Fl. erleidet hierbei einen Druckverlust, der bewirkt, dafs das Niveau in der Bürette genau den Höhenstand des Rohrendes *3* in der Linie *A* einnimmt. Man braucht also nur das erste Mal die Bürette mittels Klemme *1* mit dem Nullpunkt in das Niveau *A* zu bringen, um eine stets gleichbleibend genaue Nullpunkteinstellung zu bewirken. Etwaige Schwankungen in dieser Einstellung können unberücksichtigt bleiben. Nach Zusatz des Indikators dreht man den Hahn um 90°, wodurch Verbindung zwischen *13*, *21* und *10* hergestellt wird, und die Titration beginnt. Bei 45°-Stellung des Hahnes sind alle Kanäle geschlossen. *19* ist ein Luftventil, um das Herausfallen des Stöpsels zu vermeiden. Die Flasche *2* enthält noch einen zweiten, in der Zeichnung nicht ersichtlichen Tubus mit einem durch Gummischlauch und Quetschhahn ver-

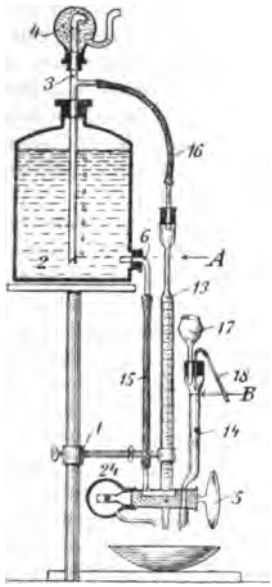


Fig. 8.

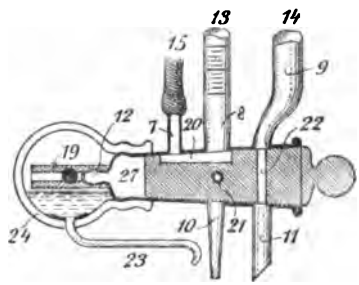


Fig. 9.

schlossenen Glasröhrchen. Dieses dient zum Ausgleich des Luftüberschusses bei ev. Temperaturerhöhungen in der Flasche.

Für Laboratorien, wo ein automatisches Abmessen der zu untersuchenden Fl. wenig Wert hat und verschiedene Indikatoren verwendet werden, empfiehlt Vf. analog konstruierte Apparate, wo nur die Einrichtung zum Abmessen der zu titrierenden Fl. und der Gummiball für den Indikator weggefallen sind. Die Apparate sind durch W. SCHMIDT & Co., Luisenthal i. Thür., zu beziehen. (Deutsche Essigindustrie **8**. 10—12. 15/1. Aachen.) VOLLAND.

J. M. Pickel und **C. B. Williams**, *Eine wirksame Asbest- oder Graphitmuffel.* Vff. beschreiben eine kleine Muffel aus Asbest oder besser aus mit Asbest bedecktem Graphit, die es ermöglicht, bei K-Bestst. die NH_4-Salze und die überschüssige H_2SO_4 vollkommen zu vertreiben und die Best. ohne Benutzung der Gebläseflamme zu Ende zu führen. Die Muffel besteht aus einem cylindrischen Gefäfs, dessen Innenraum je 9,5 cm Durchmesser u. Tiefe besitzt. Der Boden enthält ein Tondreieck oder eine andere für die Platinschale geeignete Unterlage und verläuft in ein Fufsstück von ca. 3,5 cm Höhe u. ca. ebensoviel (dem Brenner entsprechend) Durchmesser, mit dem die Muffel am besten direkt auf einen Argandbrenner gesetzt

wird. Die Wandstärke beträgt ca. 1 cm. Der Deckel besteht aus einerseits mit Aluminium-, andererseits mit Platinblech bedeckter Asbestpappe u. hat ein Zugloch von ca. 1 cm Durchmesser. Die einzelnen Teile der Muffel u. eine Batterie solcher Muffeln, die mit Argandbrennern auf ein Gasrohr montiert sind, sind abgebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1277—80. Dez. [15/10.] 1903. Chem. Lab. of the North-Carolina. Dep. of Agricult.) ALEXANDER.

H. Göckel, *Über genaue Bezeichnung und Prüfung chemischer Meßgeräte.* Vf. bespricht zunächst die in der Maßanalyse gebrauchten Einheiten, das MOHRsche u. wahre Liter, zeigt sodann die Differenzen zwischen diesen beiden Maßsystemen für verschiedene Gebrauchstemperaturen zwischen 15 u. 27,5° und berichtet über die von ihm eingeführten Nomenklaturen. Sodann hebt Vf. die Notwendigkeit einer Nachprüfung der graduierten Instrumente hervor u. bespricht die Hilfsmittel, welche zum scharfen Erkennen von Flüssigkeitsmenisken, sowie zur Vermeidung parallaktischer Fehler beim Ablesen erforderlich sind. Im Anschluß hieran werden die Instrumente zur Volumenmessung von Gasen u. solche zur Best. der D. besprochen und vorgeführt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 15—19. [7/1.] Berlin.) DÜSTERB.

L. W. Winkler, *Über die Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Wässern.* Zur Best. der Gesamt-CO_2 in W. fällt man CO_2 meist durch CaO, zersetzt dann das abgeschiedene $CaCO_3$ durch HCl und fängt die ausgetriebene CO_2 im Kaliapparat auf. Einfacher ist es, die CO_2 aus der Wasserprobe selbst auszutreiben, was mit Hilfe einer H-Entw. gelingt. In Fig. 10 ist die Flasche (ca. 600 ccm) genau ausgemessen. Sie wird mit dem zu untersuchenden W. völlig gefüllt, nachdem 20 g granuliertes Zink (= 2,5 ccm) eingeworfen sind, gut verschlossen ins Laboratorium überführt, hier der Aufsatz aufgesetzt, der im Scheidetrichter 50 ccm HCl (D. 1,09) und einen Tropfen Platinchlorid enthält und durch den Kugelansatz zu einem Trockenapp. und dem Kaliapp. führt. Die HCl wird allmählich zugegeben. Nach 3-stünd. H-Entw. ist die CO_2 sicher ausgetrieben. Zur Verdrängung des H leitet man schließlich durch den Kaliapp. trockne CO_2-freie Luft. Diese Best. stimmt mit den titrimetrisch erhaltenen Werten gut überein. Ebenso läßt sich H_2S, sobald es in reichlicherer Menge vorhanden ist, bestimmen. Statt des Zinks gibt man 10 g Calcit (= 3,6 ccm) in die Wasserflasche hinein. Das entwickelte Gas leitet man durch Bromwasser. (Z. f. anal. Ch. **42**. 735—40. Jan. Budapest. Univ.-Lab. von Prof. C. v. THAN.) WOY.

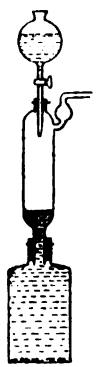


Fig. 10.

Paul Köthner, *Probleme der Spektralanalyse für die Chemie.* In Form eines geschichtlichen Rückblickes wird ausgeführt, welche Bedeutung der Spektralanalyse sowohl für die theoretische Chemie wie für ihr technisches Anwendungsgebiet zukommt. Wenn bei der qualitativen Analyse dieses Hilfsmittel verhältnismäßig selten angewendet wird, so hat dies hauptsächlich in der gegenseitigen Beeinflussung gleichzeitig erzeugter Spektren und den durch Temperatur und Druck bedingten Komplikationen seinen Grund. In ersterer Beziehung wird als Beispiel das Verhalten einer Zn-Cd-Legierung von annähernd gleichmolekularer Zus. angeführt, bei welcher die Zn-Linien sehr abgeschwächt auftraten; ein Photogramm von AgJ zeigte keine einzige Jodlinie, sondern nur Ag-Linien, jedoch mit Verschiebung der Intensitätsverhältnisse und Änderung des Charakters. — Das eigent-

liche Gebiet der praktischen Spektralanalyse ist die Unters. eines Stoffes auf Verunreinigungen. Von noch höherer Bedeutung ist aber die Erkenntnis molekularer Vorgänge, die durch tiefer eindringendes Studium (Zeemannphänomen etc.) vermittelt wird. Die Auffindung von Gesetzmäfsigkeiten ist dadurch erschwert, dafs Elemente von ungleichem F. und Kp. (z. B. Na und Pt) bei einer und derselben Temperatur sich nicht in analogen Schwingungszuständen befinden können. Zur Erzielung sicherer Resultate ist es erforderlich, die Elemente unter genauer Berücksichtigung ihrer Individualität zu untersuchen. Vielversprechend ist die von PRECHT mit Erfolg ausgeführte Berechnung von Atomgewichten aus Beziehungen homologer Spektrallinien. Ob die bei Te, Cu und Sb auftretenden koinzidierenden Linien einem jene Stoffe regelmäfsig begleitenden neuen Element angehören, läfst sich vorläufig nicht entscheiden. (Z. f. Naturw. **76**. 81—102. 10/12. 1903.) MITTASCH.

J. D. Pennock u. **D. A. Morton**, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Schwefel in Kohle und Koks.* Für die Best. kleiner Mengen S in Kohle und Koks empfehlen Vff. die folgende Methode, die in der Hauptsache eine Kombination der von SUNDSTROM (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 184; C. **1903**. I. 786) u. ANDREWS (Amer. Chem. J. **11**. 567) angegebenen Methoden darstellt.

In einem ca. 40 ccm fassenden Tiegel aus nickelplattiertem Stahl werden 16 g Na_2O_2 und 0,7 g Kohle oder 11,5 g Na_2O_2 u. 0,7 g Koks mit einem kleinen Spatel sorgfältig gemischt. (Wird weniger Na_2O_2 angewendet u. nicht genügend sorgfältig gemischt, so verläuft die Rk. explosiv und unvollständig.) Mittels eines aus Aluminiumblech in geeigneter Weise hergestellten kleinen Gestells wird der bedeckte Tiegel in ein 500 ccm-Becherglas so eingestellt, dafs der Tiegelboden den Boden des Becherglases nicht berührt, und das Glas bis zur halben Tiegelhöhe mit W. gefüllt. Dann wird durch ein im Deckel angebrachtes Loch ein rotglühender Draht eingeführt, wodurch fast augenblicklich vollständiges Schmelzen u. Veraschen herbeigeführt wird. Nach drei oder mehr Minuten wird das Gestell entfernt und der Tiegel seitlich ins W. gelegt. Die Schmelze löst sich sehr schnell, worauf der Tiegel abgespült und entfernt wird. Dann wird HCl bis zu deutlich saurer Rk. zugesetzt und gekocht. Die sd. Lsg. wird mit NH_3 bis zu geringem Überschufs versetzt, 1—2 Min. lang in starkem Sieden erhalten und 15 ccm $BaCrO_4$-Lsg. (dargestellt durch Auflösen von 23 g reinem $BaCrO_4$ in einem Gemisch aus 80 ccm konz. HCl u. 920 ccm W.) zugesetzt. Darauf wird die sd. Lsg. mit W. auf 200 ccm gebracht, NH_3 bis zu geringem Überschufs zugesetzt u. noch 1—2 Min. lang stark gekocht. (Nach dem Sieden mufs die Lsg. noch schwach ammoniakalisch bleiben.) Der entstandene Nd. wird kurze Zeit absetzen gelassen, filtriert u. der Nd. zweimal mit je 20—30 ccm h. W. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit ca. 1 g KJ versetzt, auf 30° abkühlen gelassen, 5 ccm HCl zugesetzt u. mit $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. (Stärke als Indikator) titriert. Wenn nötig, wird mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zurücktitriert. Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3 \times 0{,}153 = \%$ S.

Die Best. beruht darauf, dafs beim Ausfallen von $BaSO_4$ eine äquivalente Menge CrO_3 in Freiheit gesetzt wird, die in der Lsg. als $(NH_4)_2CrO_4$ verbleibt, wenn das überschüssige $BaCrO_4$ durch NH_3 ausgefällt wird. Nach der beschriebenen Methode können von einem Analytiker in 6 Stdn. ca. 20 Bestst. ausgeführt werden. Sie gibt auf wenige Hunderstel % stimmende Resultate und kann auch bei vielen anderen organischen und anorganischen Substanzen angewendet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1265—69. Dez. [5/10.] 1903. Syracuse, N.-Y. Lab. of the Solvay Process Co.) ALEXANDER.

H. Baubigny und **G. Chavanne**, *Neues Verfahren zur Bestimmung der Halogene in den organischen Körpern: Chlor und Brom.* (Forts. von C. r. d. l'Acad.

des sciences **136**. 1197; C. **1903**. II. 69.) Handelt es sich um die Best. von Chlor oder Brom in Ggw. oder Abwesenheit von Jod, so muſs der in Fig. 11 abgebildete App. zum Auffangen des Chlors, bezw. Broms benutzt werden. Die Konstruktion des App. ergibt sich aus der Abbildung von selbst. Man bringt in den Kondensator *a*, *b*, *c*, *d* durch *o* etwa 25 ccm alkal. Natriumsulfitlsg., verschlieſst *m* durch einen kleinen Stöpsel, füllt in den Kolben *V* das Chromsäuregemisch ein, läſst in dasselbe das mit der zu analysierenden Substanz gefüllte Glasröhrchen hineingleiten und verschlieſst den Kolben sofort wieder, den eingeschliffenen Stopfen *r* mit konz. H_2SO_4 befeuchtend. — Einige Verbb. verbrennen bereits bei gewöhnlicher Temperatur — eine stürmische Gasentw. ist durch anfängliches Einstellen des Kolbens in k. W. zu verhüten —, andere müssen zu diesem Zweck sogleich im Paraffinbade langsam auf 135—140° erhitzt werden. Nach 30—40 Min. ist die Verbrennung beendigt. Alsdann leitet man bei *m* einige Minuten Luft durch den App., öffnet ihn, spült das untere Ende der Röhre *n'* ab, bringt diese Röhre in einen hohen Kolben, entleert den Kondensator *a*, *b*, *c*, *d*, spült ihn einige Male mit W. aus, säuert die Sulfitlsg. mit HNO_3 an u. bestimmt das in derselben enthaltene Chlor oder Brom, sowie das event. in dem Chromsäuregemisch gel. Jodat in üblicher Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 85 bis 87. [11/1.*].) DÜSTERBEHN.

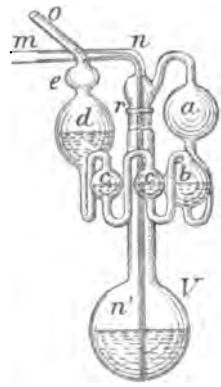


Fig. 11.

Léon Débourdeaux, *Bestimmung der Chlorate, Bromate und Jodate.* Die Best. kann auf volumetrischem Wege mit groſser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn man analog wie bei der Best. der Nitrate (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1668; C. **1903**. II. 463) verfährt. In einer Lsg., die auf 100 ccm 5 g $MnSO_4$ u. 12 ccm konz. H_2SO_4 enthält, wird Oxalsäure durch Chlor- und Bromsäure unter B. von HCl, bezw. HBr, durch Jodsäure unter B. von freiem Jod im Sinne der folgenden Gleichungen zers.:

$$HClO_3 + 3C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O = 6CO_2 + 9H_2O + HCl,$$
$$HBrO_3 + 3C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O = 6CO_2 + 9H_2O + HBr,$$
$$2HJO_3 + 5C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O = 10CO_2 + 16H_2O + J_2.$$

Wie bei der Best. der Nitrate durch Oxalsäure kommen auch hier 3 Faktoren in Betracht: Langsame Steigerung der Temperatur u. der Gehalt der Fl. an $MnSO_4$ und H_2SO_4. Man muſs also auch hier unter Einhaltung der l. c. angegebenen Vorsichtsmaſsregeln arbeiten. — Um eine Einw. des $KMnO_4$ auf die Halogene zu verhüten, ist die Best. der Oxalsäure in Ggw. der durch Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$ erhaltenen Silberndd. auszuführen. — Silberjodat wird durch die Oxalsäure, zum Teil wenigstens, in AgJ verwandelt, ohne daſs Jod frei gemacht wird. Da diese Rk. keine quantitative ist, muſs das Ag des $AgJO_3$ zuvor entfernt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 147—48. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Leclère, *Methode zur Trennung von Aluminium und Eisen durch Anwendung von Ameisensäure.* Das Verf. von CHANCEL zur Trennung des Al und Fe in Ggw. eines Überschusses von Natriumhyposulfit in der Siedehitze gibt nicht immer genaue Resultate, dagegen wird dieses Ziel erreicht, wenn man, wie Vf. fand, das

Al als basisches Formiat fällt. Man arbeitet z. B. mit einer ziemlich verd. Lsg., welche einen geringen Überschuſs von H_2SO_4 enthält, reduziert das Fe zur Oxydulstufe durch Ammoniumhyposulfit (welch letzteres dem Natriumhyposulfit vorzuziehen ist), gibt einen groſsen Überschuſs von Ammoniumformiat u. darauf einen solchen von Ammoniumhyposulfit hinzu u. erhitzt zum Sieden. Das Al fällt als basisches Formiat aus, während das Fe in Lsg. gehalten wird. Die Tonerde wird unter Zusatz von HNO_3 getrocknet u. geglüht, das Fe im Filtrat durch Schwefelammonium gefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 146—47. [18/1.*].) DÜSTERBEHN.

G. Merz u. **C. Sponholz**, *Über Extraktbestimmungen in Gersten.* Behufs Aufschlieſsung der Gersten zu obigem Zwecke werden in zwei Glasbechern je 50 g zu feinstem Mehle gemahlene Gerste mit 400 ccm dest. W. und mit 0,5 ccm eines besonderen Diastaseauszuges (s. unten) langsam ins Kochen gebracht u. 10 Minuten gekocht. Nach Abkühlung auf 78—80° C. läſst man unter Zusatz von 1 ccm der Diastaselsg. 10 Min. lang stehen, fügt 12 Kapillartröpfchen 33%ig. NaHO oder eine entsprechende Menge n. Natriumlauge hinzu, kocht 20 Min. unter Ergänzung des verdampfenden W., kühlt auf 50° C. ab, fügt 12 Kapillartröpfchen HCl (D. 1,124) und noch 98 ccm des gleichen Diastaseauszuges hinzu. Letzterer wird durch Ausdarren von Grünmalz bei 20° C. und 12stünd. Extrahieren mit W. im Verhältnis von 1 : 2 hergestellt. Man steigert darauf die Temperatur langsam auf 70° C. und hält die M. dabei bis zur Verzuckerung; dann wird auf 17,5° C. abgekühlt, zu 650 g (500 g W., 100 g Diastaselsg., 50 g Gerste) aufgefüllt und filtriert. Im klaren Filtrat wird D. pyknometrisch bestimmt und das Extrakt nach bekannter Weise berechnet, wobei der der D. der Salzlsg. entsprechende %-Gehalt mit dem Diastaseextrakt in Abrechnung zu bringen ist. Diese abzuziehende Extraktzahl bestimmt man in der Weise, daſs 100 g des filtrierten Malzauszuges zur Koagulierung der Eiweiſsstoffe für sich mitgemaischt und dann mit W. auf das ursprüngliche Gewicht gebracht werden; vom Filtrate wird die D. pyknometrisch bei 17,5° C. ermittelt und daraus nach BALLINGs Tabelle das Extrakt ersehen.

Vff. schlagen ferner noch vor, die Aufschlieſsung im Autoklaven (ohne Zusatz von Alkali) mit nachfolgender Verzuckerung zur Gewinnung von Extraktzahlen zu verwenden, doch hatten sie noch keine Gelegenheit, diese Vergleiche anzustellen. — Sie erläutern an einem Beispiele, wie man solche Unterss. rationell in Betriebslaboratorien ausführt, u. geben zugleich die Resultate, die bei Unterss. von Gersten verschiedener Provenienz erhalten wurden, an. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 6—11. 2/1. Elbschloſsbrauerei Nienstedten.) PROSKAUER.

Wiedling, *Gesammelte Erfahrungen über eiweiſsreiche Gersten.* Man wird ohne Analyse nur dann Gerste nach ihrem Eiweiſsgehalt aus der äuſseren Beschaffenheit einschätzen können, wenn man groſse praktische Erfahrung hierin besitzt. Ist es aber schon schwer, bei den feinhülsigen Gersten den Eiweiſsgehalt ohne Analyse zu bestimmen, so versagt die technische Analyse selbst dem erfahrensten Mälzer oft, wenn es sich um die Best. des Eiweiſsgehaltes groſskörniger, langgestreckter Gerste mit mittelfeiner oder gar grobfaseriger Hülle handelt. Der Extraktgehalt des Malzes aus eiweiſsreichen Gersten ist von der Form des Eiweiſses abhängig; je mehr davon l. ist, desto mangelhafter die Haltbarkeit des Bieres. Die eiweiſsreichen Malze haben vor den eiweiſsarmen voraus, daſs sie bei richtiger Arbeitsweise auf der Tenne stets schaumhaltige Biere geben, gleichgültig, welches Sudverf. angewandt wird. Für schwere Exportbiere von 11½—15% Anstellwürze würde es sich empfehlen, auf einen Gesamteiweiſsgehalt des Malzes von unter 9,5%, bei leichten Bieren unter 11½% Anstellwürze, den Eiweiſsgehalt von nicht unter 9% auf 12% auszudehnen und genaue Verss. darüber anzustellen. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 12 bis 13. 2/2.) PROSKAUER.

Rudolph Hauke, *Studie zur Opiumuntersuchung.* Vf. kritisiert die FLÜCKIGER-sche und DIETERICHsche Morphinbestimmungsmethode und legt dar, dafs bei der Angabe des Morphingehalts des Opiums in Prozenten stets der W.- und Extraktgehalt des Opiums zu berücksichtigen sei. Er berechnet sodann diejenige Menge Opium, aus der das Morphin tatsächlich gefällt wird, aus dem Extrakt- u. Wassergehalt des Opiums mit Hilfe einer von ihm aufgestellten und abgeleiteten Formel. (Pharm. Post **37**. 49—52. 24/1.) DÜSTERBEHN.

H. Siemssen, *Die Reaktionen einiger Alkaloide gegen Bromwasser.* (Forts. von S. 58.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über den Nachweis des Cocains mit Hilfe von Bromw. hat Vf. weitere Alkaloide auf ihr Verhalten diesem Reagens gegenüber geprüft. Mit Bromw., welches bei 20° gesättigt ist, gibt *Atropinsulfat* einen gelblichen, nach längerem Stehen wieder verschwindenden Nd., *Apomorphinhydrochlorid* eine schmutzig orangegelbe Färbung (das Darmsegment war braun gefärbt), *Arbutin* nach zweitägiger Einw. einen hellblauen, fluoreszierenden Nd., *Brucin* erst nach längerem Stehen einen rosafarbenen Nd. (Darmsegment farblos), *Cocain* sofort einen hellgelben, voluminösen, im Fällungsmittel unl. Nd., *Strychninnitrat* einen schokoladenbraunen, beständigen Nd., *Morphinhydrochlorid* nach längerem Stehen eine farblose Lsg. (Darmsegment gelblich). (Pharm. Zeitung **49**. 92. 30/1.) DÜSTERBEHN.

C. E. Carlson, *Zur Prüfung des Cocainhydrochlorids.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, dafs die $KMnO_4$-Probe des Cocains (auf Nebenalkaloide) bedeutend verschärft wird, wenn der Zusatz der 3 Tropfen verd. H_2SO_4 unterbleibt. Dafs eine solche Verschärfung nicht ungerechtfertigt ist, geht daraus hervor, dafs es reines Cocainhydrochlorid im Handel gibt, welches die $KMnO_4$-Probe ohne H_2SO_4-Zusatz aushält. (Pharm. Centr.-H. **45**. 69—70. 4/2. Lund.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

H. Rinne, *Kesselmaterial und Kesselkorrosionen.* Neuerdings wird vielfach die Schuld an den Anfressungen der Beschaffenheit des angefressenen Kesselmaterials, insbesondere auch dem mehr oder minder hohen P-Gehalt des zum Dampfkesselbau verwandten SIEMENS-MARTIN-Flufseisens zugeschrieben. Vf. tritt dem entgegen unter Hinweis auf langjährige Beobachtungen aus der Praxis. Bei den in der Kesselpraxis vorkommenden Korrosionen spielen neben ungeeignetem, bezw. in unrichtiger Weise dem Kessel zugeführten Speisewasser wahrscheinlich auch Thermoelemente und in Verbindung mit diesen galvanische Aktionen eine Rolle, die auf die Ggw. von Cu im Dampfkessel zurückzuführen sind. Als feststehend kann angenommen werden, dafs bei Verwendung eines reinen, d. h. von schädlichen Beimengungen, also auch von Luft- und CO_2-freien Speisewassers und bei genügend häufigem Abblasen des Kesselinhaltes — trotz galvanischer Elemente — ein Kessel niemals durch Anfressungen zu leiden hat. (Stahl u. Eisen **24**. 82—89. 15/1. Essen a. d. Ruhr.) ROTH-Breslau.

F. Wüst und **A. Sulzer-Grossmann**, *Über die Wirkung des Kalksteinzuschlags auf das Schmelzgut beim Kupolofenschmelzen.* (Vgl. F. WÜST, Stahl u. Eisen **23**. 1134. 1136; C. **1903**. II. 1219. 1220.) Man verfährt mit dem Zusatz von Kalkstein beim Kupolofenbetrieb oft ganz willkürlich. Da aber der Zweck desselben ist, die Koksasche zu verschlacken und mit derselben eine leichtflüssige, aus dem Ofen bequem entfernbare Verb. einzugehen, so wird unter denselben Verhältnissen die

Menge des zugesetzten Kalksteins abhängig sein von der Menge des Aschengehalts des verwendeten Koks und natürlich auch von der Zus. des Kalksteins selbst. Je reiner derselbe an $CaCO_3$ ist, um so gröfsere Mengen Asche kann er verschlacken. Der Kalksteinzuschlag hat aber noch den Zweck, die Schwefelaufnahme des Roheisens aus der Koksasche auf ein Minimum herabzudrücken. Um die diesbezüglichen Verhältnisse aufzuklären, wurden in der Gieſserei von Gebr. Sulzer-Winterthur in einem Kupolofen mit Vorherd Sätze von 500 kg Roheisen, bestehend aus 100 kg Harrington IV., 50 kg Harrington III., 100 kg Alabama IV., 250 kg Eingüssen derselben Mischung von der in der folgenden Tabelle gegebenen Zus. in %:

	Si	Mn	P	S
Harrington III.	2,38	0,12	0,041	0,02
Harrington IV.	1,45	0,12	0,043	0,05
Albama IV.	2,83	0,42	0,91	0,044

mit 30 kg Koks von Zeche Mannsfeld mit einem Gehalt von 8,698% an Asche und 1,299% S unter möglichst denselben Umständen, aber mit steigenden Mengen von sog. Lägernkalkstein aus dem schweizerischen Jura (Zus. desselben in %: 3,05 SiO_2, 4,12 Al_2O_3 + Fe_2O_3, 51,12 CaO, 40,8 Glühverlust u. CO_2) verschmolzen. Die Zus. des erschm. Eisens war folgende:

Kalksteinzuschlag in % des Koks	0	3,3	6,6	10	13,3	16,6	20,0	23,3	26,6	30	33,3
Si	1,44	1,5	1,7	1,78	1,61	1,56	1,75	1,57	1,38	1,48	1,57
Mn	0,35	0,38	0,37	0,39	0,40	0,35	0,37	0,41	0,60	0,37	0,39
P	0,48	0,51	0,50	0,54	0,43	0,55	0,54	0,53	0,69	0,49	0,54
S	0,128	0,156	0,133	0,140	0,114	0,101	0,116	0,102	0,088	0,085	0,100

Ein Einfluſs des Kalksteinzuschlags auf die Gehalte an Si und Mn ist nicht zu erkennen, der S-Gehalt sank dagegen mit steigenden Kalksteinmengen um 44% des höchsten Betrages. Die gefallenen Schlacken zeigten folgende Zus.:

Kalksteinzuschlag in % des Koks	3,3	6,6	10	13,3	16,6	20	23,3	26,6	30	33,3
SiO_2	60,6	60,95	58,60	55,1	57,1	53,2	53,5	50,4	48,8	53,2
Al_2O_3	9,83	4,50	6,56	4,0	4,8	10,8	5,1	6,46	6,46	6,77
FeO	18,51	19,70	15,40	18,25	18,05	12,8	14,7	15,17	15,43	15,68
MnO	5,25	7,30	7,35	4,8	5,8	3,45	5,12	6,4	6,97	3,15
CaO	5,20	7,20	11,95	17,0	14,2	17,9	21,4	20,8	21,6	21,6
S	0,45	0,98	0,52	0,74	0,87	0,51	0,63	0,4	0,81	0,31

Einfache Beziehungen zwischen dem Mn- und S-Gehalt der Schlacken waren nicht zu erkennen. Die Menge der Schlacke schwankt zwischen 24—81 kg für die Tonne gesetzten Eisens, die des Gesamtabbrands zwischen 7,84—16,26 kg. Die Höhe des Abbrands ist daher entgegen den Angaben der Literatur nur auf 0,8 bis 1,6% anzunehmen und dürfte noch durch den Eisengehalt der Schlacke etc. um etwa 0,1% verringert werden. Die Zugfestigkeit erfährt ebenso wie die Schlagfestigkeit durch steigenden Kalksteinzuschlag anfänglich eine ziemliche Zunahme, bis der Kalksteinzuschlag $^1/_5$ des Koksgewichts beträgt, dann aber keine wesentliche Steigerung, während die Druckfestigkeit durch die Menge des Kalksteins nur wenig beeinflufst wird. (Stahl u. Eisen **24**. 28—32. 1/1. Aachen und Winterthur.)

Roth-Breslau.

E. Münker, *Über Gase im Roheisen.* Die Unterss. sollten klarstellen, ob etwa die Qualitätsunterschiede in gewissen Eisensorten, deren chemische Zus. bezüglich der in der Praxis gewöhnlich analysierten Elemente völlig gleich war, durch irgend welche Verschiedenheiten in der Gasentw. oder Gasaufnahme begründet wären. Eine Lösung der schon öfters aufgeworfenen Frage, warum das in kleinen Öfen erblasene Roheisen für manche Zwecke besser ist als das aus grofsen Öfen stammende, liefs sich leider nicht erbringen. Die höhere Windtemperatur beim grofsen Ofen kann dabei nicht immer das beeinflussende Moment sein; denn selbst wenn diese höhere Temperatur durch Zusatz von k. Wind auf denselben niedrigen Stand (450°) wie beim kleinen Ofen gebracht worden war, blieb die Qualität hinter der des Eisens aus letzterem Ofen zurück. Vielleicht verursacht die gröfsere M. des im grofsen Ofen mit weitem Gestell befindlichen Eisens eine gröfsere Überhitzung und gröfsere Ausseigerung von selteneren Elementen und damit den bekannten „Anbrand". — Die Unterss. selbst wurden direkt am Hochofen beim Abstich vorgenommen u. sowohl die aus dem flüssigen Roheisen wie andererseits die im erkalteten Eisen enthaltenen, beim Bohren entweichenden Gase bestimmt. Beim Vergiefsen des Roheisens zwecks Probenahme zeigten sich deutlich 3 rein äufserliche Unterschiede. Es waren: *Giefsereieisen* dickflüssig, *Puddel-, Stahl-, Spiegeleisen* dünnflüssig, *Walzengufseisen* sehr dünnflüssig. Diesen Flüssigkeitsgraden entsprechend getrennt, ergaben sich für die einzelnen Roheisensorten folgende Durchschnittswerte:

	H	CO	CO_2	O
Giefsereieisen	6,5	4,5	8,6	0,5
Puddel-, Stahl-, Spiegeleisen	21,9	19,1	1,3	0,4
Walzengufseisen	47,3	13,7	1,3	0,5

Die Quantität der Gasse kretion aus dem flüssigen Roheisen erscheint danach als eine Funktion des Flüssigkeitsgrades. Aus dem festen Eisen wurden, je nachdem der Bohrer zufällig auf gröfsere oder kleinere Blasenräume, von denen das Roheisen ganz unregelmäfsig durchsetzt ist, traf, sehr verschiedene Mengen an Gas erhalten. Immerhin enthält das Qualitätsgiefsereieisen im allgemeinen mehr Gase eingeschlossen als das Walzengufseisen. Vielleicht ist daran die Dickflüssigkeit schuld. (Stahl u. Eisen **24**. 23—27. 1/1. Geisweid.) ROTH-Breslau.

Wüst und **Oskar Leyde**, *Festigkeit und Struktur des Gufseisens.* Vff. weisen darauf hin, wie verschiedene Festigkeiten unter Umständen in den verschiedenen Teilen eines und desselben Gufsstückes beobachtet werden können, ebenso bei einem event. mitgegossenen Probestabe, wie unzulänglich ferner die Proben sind im Verhältnis zur Wertbest. zugehöriger Gufsstücke, wenn Abmessung und Art des Giefsens nicht sachgemäfs berücksichtigt werden, und wie grofs andererseits die Toleranzen bei den Forderungen sein müssen, wenn man Gufsstücke nach Probestäben (zumal alten Stils) beurteilen will. Bezüglich der Ursachen dieser Erscheinung, dafs bei sonst gleichen Verhältnissen und bei mittleren Eisenmischungen die schwächeren Stäbe, d. h. die schneller gekühlten, um so vieles fester sind als die stärkeren, langsamer erstarrten, verweisen Vff. auf Unterss. von E. HEYN, der in einer Reihe von Stäben den Graphitgehalt bestimmte. Das quantitative Anwachsen des Graphits erscheint gering; dagegen ist anzunehmen, dafs die Festigkeit des Eisens mehr durch Lagerung und Gröfse als durch die Menge des gebildeten Graphits beeinflufst wird, ähnlich wie durch die Gröfse und die zufälligen Lagerungen der erstarrten Eisenkristalle. (Stahl u. Eisen **24**. 94—102. 5/1. Aachen.) ROTH-Breslau.

W. A. Liebenam, *Die Witwatersrand-Goldindustrie vom bergwirtschaftlichen Standpunkte aus.* An den Goldfeldern Südafrikas erörtert Vf. die Frage nach der Bewertung eines Goldbergbauunternehmens. Als vitale Faktoren kommen folgende Punkte hierbei in Betracht: 1. Der ursprüngliche und unveränderliche Goldgehalt zusammen mit der Natur und Ausdehnung der denselben bergenden Formation. 2. Der erreichte und erreichbare Prozentsatz der Extraktion. 3. Die für die Gewinnung notwendigen laufenden Kosten. 4. Der Zeitraum und die Schnelligkeit, mit der das Erz gefördert wird oder gefördert werden kann. (Z. f. prakt. Geologie **11**. 433—48.) ETZOLD.

A. Stift, *Über das Auftreten des Spaltpilzes Crenothrix polyspora im Luftpumpenwasser einer Zuckerfabrik.* Der zu den Leptotricheen gehörige sehr gemeine Wasserpilz, der in Wasserleitungen mitunter grofse, durch Ein- u. Auflagerung von Eisenoxydhydrat ziegel- bis braunrot gefärbte Gallertmassen bildet, wurde vom Vf. in genanntem W., das eine intensiv rote Färbung angenommen hatte, in mäfsiger Entw. konstatiert. Vermutlich ist das W. in den Kühlbeeten, wohin es von den Kondensatoren geführt wurde, infiziert worden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **32**. 929—31. 27/1. Vers.-Stat. d. Central-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

C. Bleisch, *Die Kohlensäure in der Mälzerei.* Vf. legte sich die Fragen zur Beantwortung vor, mit welchem CO_2-Gehalt man durchschnittlich auf der Tenne arbeitet, wie derselbe durch die Arbeitsweise beeinflufst wird, ob wesentliche Unterschiede nach dieser Richtung für die pneumatische Mälzerei bestehen, und ob man tatsächlich berechtigt ist, der CO_2 eine so wichtige Rolle hinsichtlich der Regulierung der Atmung unter praktischen Verhältnissen beizumessen. Die Unterss. erstreckten sich auf die Weichen von Tennen- und pneumatischer Mälzerei, auf die Tenne, pneumatische Kastenmälzerei (SALADIN) u. Trommelmälzerei (GALLAND) und endlich auch auf die Darre. Die Resultate sind dort, wo es möglich war, in graphischer Darst. zum Ausdruck gebracht.

Auf Grund seiner Unterss. ist Vf. u. a. der Ansicht, dafs die CO_2 im Haufen vielleicht doch nicht die bedeutsame Rolle spielt, die man ihr zuteilt. Sie ist weder ein Gift im Sinne der früheren Anschauung nach brautechnischer Richtung, noch glaubt Vf. an das absolute Erfordernis des Haufens an einen gewissen CO_2-Gehalt. Es werden aufserdem von ihm eine Reihe von Fragen praktischer Art erörtert. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 17—22. 30—36. 45—50. Januar.) PROSKAUER.

L. Balbiano, *Über die Theorie des Verseifungsprozesses.* (2. Mitteilung.) Vf. hebt in dieser Replik auf die Abhandlung von LEWKOWITSCH (S. 126) nochmals besonders hervor, dafs er die Anschauungen LEWKOWITSCHs über die stufenweise Verseifung der Triglyceride für irrig hält. Er will zur weiteren Stütze seiner Meinung u. a. versuchen, dem Problem von der entgegengesetzten Seite nahe zu kommen, indem er nämlich den Verlauf der Ätherifizierung des Glycerins nach der Methode von BAUMANN mit Benzoylchlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3218) zu studieren begonnen hat. Es liegen über diesen Gegenstand bereits von einer Reihe von Autoren Versuchsergebnisse vor, die sich jedoch teilweise widersprechen. Nach BAUMANN soll dabei nur Dibenzoin, nach DIEZ (Ztschr. f. physiol. Ch. **11**. 472) aber ein Gemisch von Di- und Tribenzoin entstehen. Vf. hat nun gefunden, dafs bei der Behandlung einer Lösung von 11,7 g Glycerin in 70 ccm NaOH (8,47%ig) mit 14 g Benzoylchlorid (ca. 1,5 Mol.) unter Kühlung als einziges Reaktionsprod. *Tribenzoin* (F. 71,5°) entsteht. Die Ätherifizierung findet daher ebensowenig stufenweise statt wie die Verseifung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 155 bis 157. 23/1. 1904. [12/12. 1903.] Rom. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

W. Herbig, *Über Türkischrotöl und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl.* IV. Mitteilung. (Vgl. S. 228.) Der Vf. hat jetzt das bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf *Olivenöl* entstehende sulfurierte Öl in fertig ausgewaschenem, vom Ä. und W. befreiten Zustande analytisch untersucht. Als Resultat der bisherigen Unterss. des Vf. ergibt sich folgendes: 1. Bei der Einw. konz. Schwefelsäure auf Olivenöl ergibt die genaue Unters. der sauren Waschwässer, daſs die konz. S. verseifend auf das Triglycerid einwirkt. Die Menge der zur Rk. verbrauchten Schwefelsäure ist äquivalent derjenigen Menge Ölsäure, welche zur B. der Oxystearinschwefelsäure verbraucht wird. In besonderen Fällen kann eine gröſsere Menge freier Ölsäure entstehen, als zur Bindung der beim Sulfonieren verbrauchten Schwefelsäure beansprucht wird. 2. Das Glycerin, welches beim Verseifen des Öles entsteht, findet sich in der Unterlauge als freies Glycerin oder als Glycerinschwefelsäure; letzterer Fall ist indessen nicht sehr wahrscheinlich. 3. Die Unters. des gewaschenen u. getrockneten sulfonierten Öls zeigt, daſs beim Trocknen eine Zers. vor sich geht, auch bei noch so vorsichtiger Behandlung des Prod., wobei namentlich die Abspaltung von Schwefelsäure, bezw. Natriumsulfat unter B. von Oxystearinsäure ins Auge zu fassen ist. 4. Die B. der Oxystearinsäure während des Beizens beim Türkischrotfärben ist nach dem hierbei üblichen Verf. sicher anzunehmen, so daſs zur Lackbildung die Anwesenheit der Oxystearinsäure allein in Betracht zu ziehen ist, während die vorhandene Oxystearinschwefelsäure oder das Natriumsalz der letzteren sich an der Lackbildung nicht zu beteiligen scheinen. 5. Eine stärkere Verseifung des Triglycerids, wie man sie durch Vermehrung der Menge der einwirkenden Schwefelsäure, höhere Temperatur und längere Einw. der S. erreichen kann, ist für die Güte des mit einer derartigen Ölbeize erhaltenen Farblackes nicht förderlich. Es erscheint zur Erzielung einer guten Ölbeize vielmehr vorteilhaft, die Menge der einwirkenden S. so zu wählen, daſs nur ein bestimmter Prozentsatz des Öls unter gleichzeitiger B. von Oxystearinschwefelsäure verseift wird, und daſs in der Ölbeize noch unzersetztes Triglycerid vorhanden ist. (Färberzeitung **15**. 21—24. [15/1.] u. 38—46. [1/2.].) PRAGER.

J. Cadgène, *Über das Zerstäubungsverfahren beim Färben von Stoffen u. Ketten.* Der Vf. weist die von KNAPSTEIN, Färberzeitung **14**. 296; C. **1903**. II. 748, erhobenen Prioritätsansprüche bezüglich eines praktisch verwertbaren Zerstäubungsverfahrens zurück. (Färberzeitung **15**. 37—38. 1/2.) PRAGER.

Körting, *Die Cyangewinnung nach dem Buebschen Verfahren im Gaswerk Hannover.* Vf. beschreibt einen seit 1902 in Betrieb genommenen Cyanwäscher nach BUEB, seine Einrichtung und Handhabung, der etwa das Dreifache an Blau zu gewinnen gestattet. Allerdings verbleibt trotz dessen dem Hannoverschen Gaswerk aus der Cyanwäsche fast gar kein Gewinn, weil etwa $^1/_3$ des in der Kohle enthaltenen NH_3 im Cyanschlamm in gebundener Form vorhanden ist und als solches geringer in Hannover bewertet wird als NH_3 selbst. Bezüglich der ganzen Anlage der Gasanstalt, die von der anderer Anstalten abweicht, und insbesondere auch bezüglich der Naphtalinwäsche sei auf das Original verwiesen. (J. f. Gasbel. **47**. 45—46. 16/1. Hannover.) ROTH-Breslau.

Thiem, *Luftgas, seine Herstellung und Verwendung.* Das Prinzip der Herst. besteht darin, daſs man Luft mit Dämpfen leicht flüchtiger Brennstoffe (Petroleumdestillate) beladet. Besondere Schwierigkeiten verursacht hierbei die Erzielung einer konstanten Mischung, und es sind Reguliervorrichtungen bei Änderung der Flammenzahl, Temperaturschwankungen und längerer Benutzung notwendig. Vf. beschreibt eingehend *Benoidgasapparate* der Firma THIEM & TÖWE, welche das

Problem in befriedigender und einfacher Weise lösen. Der Carburator besteht aus einem flachen, zickzackförmig geknickten Kanal, in welchem die Fl. abwärts fließt, während zugleich Luft im Gleich- oder Gegenstrom durch den Kanal streicht und das Hexan verdampft; da die Luft durchgesaugt und nicht gepreßt wird, so steht der Carburator nicht unter Druck. Das Benoidlicht hat starke Leuchtkraft; seine Farbe ist ins Gelbliche spielend. Der Heizwert beträgt bei 200 g pro cbm 2200 Kal. Die Apparate sind leicht zu bedienen und eignen sich zum Heizen, Kochen und zum Betrieb von Motoren. (Z. f. Naturw. **76**. 117—28. 10/12. 1903. Halle.) MITTASCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4a. Nr. 148154 vom 13/1. 1903. [9/2. 1904].

Julius Hardt, Hamburg, *Bunsenbrenner*. Der bekannte Bunsenbrenner, bei dem auf das Mischrohr ein kugelförmiger, auf dem mittleren oder unteren Teil des Umfanges siebartig gelochter Brennerkopf aufgesetzt ist, der oberhalb der sieblochartigen Gasausströmungsöffnungen einen Sammelraum für das Gasgemisch bildet, in welchem dieses vor der Verbrennung stark vorgewärmt wird, wird nun dahin verbessert, daß der Brennerkopf von einer in der Höhe verstellbaren Hülse, welche der Form des Brennerkopfes angepaßt ist, umschlossen wird, so daß durch ihre Verstellung gegen den Brennerkopf die unteren Reihen der sieblochartigen Gasausströmungsöffnungen abgesperrt werden können, wodurch die Gestalt und Größe der Flamme verändert wird. Natürlich kann auch die Hülse festsitzend und der kugelförmige, gelochte Brennerkopf mit gleichem Effekt verstellbar angeordnet sein.

Kl. 6b. Nr. 148974 vom 19/9. 1901. [13/2. 1904].

Valentin Lapp, Leipzig, *Verfahren zur Würzegewinnung aus Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmaischung beider Bestandteile hergestellt ist.* Von der in der bekannten Weise einerseits aus dem Mehl und andererseits aus den Hülsen gewonnenen Gesamtmaische wird vor ihrer Abmaischung eine *Lautermaische* entnommen und der Rest durch Filtration in klare Würze und feste Bestandteile zerlegt. Die letzteren werden sodann mit der ungeklärten Lautermaische vereinigt, damit gekocht, worauf durch Filtrieren eine klare, aber noch stärkehaltige Würze gewonnen wird, welche mit der zuerst gewonnenen klaren, aber noch diastasehaltigen Würze, um sie vollständig zu verzuckern, abgemaischt und schließlich gekocht wird. Es soll auf diese Weise das Verzuckern vervollständigt und eine *Hochglanzwürze* erhalten werden, die sogleich mit Hopfen gekocht werden kann.

Kl. 8a. Nr. 147730 vom 28/3. 1903. [9/2. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Breitfärbevorrichtung mit Geweberücklauf (Jigger) für Schwefelfarbstoffe.* Der für kleinere Mengen in der Stückfärberei eingeführte *Jigger* mit kleinem Färbebad hat sich für manche wertvolle Schwefelfarbstoffe nicht bewährt, da die Leisten der Stücke während des Laufes auf der Aufwickelwalze durch Einw. des Luftsauerstoffs dunkler anfärben, bezw. bronzieren. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß die Stücke während des größten Teiles ihres Weges außerhalb der Flotte, also nach den Auf-

wickelwalzen durch die Dämpfe des Färbebades hindurch von der äufseren Luft abgeschlossen werden und die Aufwickelwalzen selbst von einer Kapsel umschlossen sind, nach welcher mittels einer Pumpe die Farbflotte von dem Färbebad bewegt werden kann. Auch können dem Kapselraume der Aufwickelwalze die Dämpfe des Färbebades, das ebenfalls gegen die Aufsenluft abgedeckt ist, oder indifferente oder reduzierend wirkende Gase zugeleitet werden.

Kl. 8k. Nr. 149025 vom 12/10. 1902. [11/2. 1904].

Robert Stewart Carmichael, James Henri Carmichael und **Friedrich Robert Carmichael**, Paris, *Verfahren zum Appretieren und gleichzeitigen Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinstfasern.* Die genannten Gespinstfasern werden in ein Bad eingebracht, welches durch Einrühren von *Kasein* in eine wss. *Glycerin*lsg. unter Zusatz von *Milchsäure*, Farbstoffen und eventuell Füllmitteln erhalten wird. Mit diesem Bade kann mithin die Ausfärbung und Appretur in sauren Lagg. vorgenommen werden, was durch die Anwendung der gebräuchlichen alkalischen Kaseïnlagg. bisher nicht möglich war. Auch kann man eventuell, insbesondere für wollene Stoffe, gleichzeitig mit dem *Färben* und *Appretieren* das *Beizen* vornehmen.

Kl. 12k. Nr. 149026 vom 3/2. 1903. [10/2. 1904].

Carl Roth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Alkalinitrat und Ammoniumsulfat.* Läfst man auf 1 Mol. Ammoniumsulfat nicht, entsprechend der theoretischen Gleichung:

$$2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2NH_4NO_3$$

und der üblichen Verfahrensweise, 2 Mol. Alkalinitrat, sondern einen Überschufs davon einwirken, so geht die B. der die völlige Umsetzung hindernden Doppelsalze aus unzersetztem Ammoniumsulfat mit entstandenem Natriumsulfat und dem nicht in Rk. getretenen Natriumnitrat in demselben Verhältnis zurück, wie die Überschüsse an Natriumnitrat wachsen. Der der Doppelsalzbildung entgegenwirkende Einfluſs überschüssigen Natriumnitrats macht sich bereits in ökonomisch bemerkenswerter Weise geltend, wenn auf 132 Gewichtsteile Ammoniumsulfat 190 Gewichtsteile Natriumnitrat (statt 170) angewendet werden. Steigert man den Überschufs an Natriumnitrat so weit, dafs auf 1 Mol. Ammoniumsulfat beispielsweise 4 Mol. Natriumnitrat kommen, so wird alles Ammoniumsulfat bis auf etwa 2% mit dem Alkalinitrat zu Ammoniumnitrat u. Alkalisulfat umgesetzt. Die über die theoretische Menge hinaus vorhandenen, chemisch also nicht in Tätigkeit tretenden weiteren 2 Mol. Natriumnitrat schränken sonach die teilweise B. von Doppelsalzen auf einen der ökonomischen Durchführung des Verf. nicht hinderlichen Grad ein. Arbeitet man mit noch gröfseren Übergewichten von Natriumnitrat, so läfst sich der Punkt erreichen, bei dem die Massenwirkung dieser Substanz die Doppelsalzbildung im Rahmen der geschilderten Rk. praktich so gut wie ganz verhindert. Praktisch wird das Verf. derart ausgeführt, dafs man die erforderlichen Mengen Alkalinitrat und Ammoniumsulfat in wss. Lsg. zusammen erwärmt oder auch in fester Form unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck vorsichtig miteinander schmilzt. Für die Trennung der Reaktionsprodd. ist ein Verf. nicht angegeben.

Kl. 12p. Nr. 148208 vom 7/2. 1903. [12/2. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin.* Durch Behandlung von Monoformyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin oder Monoformyl-3-methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin mit Methylierungsmitteln gewinnt man *Monoformyl-*

1,3-dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin von der Formel $\begin{matrix} N(CH_3)\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot H \\ CO\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$, das bekanntlich für die synthetische Darstellung des Theophyllins wichtig ist. Bei der erwähnten Methylierung mufs man einen Überschufs von Alkali vermeiden, da sonst direkt die B. von Theophyllin (vergl. Patentschrift 138444; C. **1903**. I. 370) und bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssigem Alkylierungsmittel eventuell auch die B. von Kaffeïn eintritt. Man arbeitet zweckmäfsig unterhalb 30—40°.

Kl. 18b. Nr. 147313 vom 3/6. 1902. [27/11. 1903].

Charles V. Burton u. **W. J. Hartley**, London, *Verfahren zum Kohlen flüssigen Eisens durch Einleiten von Acetylen.* Um bei dem bekannten Kohlen des schmelzflüssigen Eisens durch Einführen von Acetylen das Niederschlagen von fester Kohle in den Leitungen etc. zu verringern und ferner um Explosionen vorzubeugen, wird das *Acetylen* mit einem indifferenten Gase, z. B. *Kohlensäure*, verdünnt.

Kl. 18b. Nr. 148253 vom 10/4. 1903. [10/2. 1904].

Gustave Gin, Paris, *Elektrischer Ofen zum Frischen von Roheisen.* Um bei elektrischen Öfen zum Frischen von Roheisen, bei denen die Erhitzung des Metallbades durch dessen Leitungswiderstand beim Durchgang des Stromes bewirkt wird, einen grofsen Widerstand des Bades bei geringem Raumbedarf zu erzielen, erhält die in bekannter Weise fahrbare Sohle des Ofens eine mehrfach hin u. her gewundene Rinne zur Aufnahme des Roheisens, deren Enden mit den Polstücken in Verbindung stehen.

Kl. 21c. Nr. 148159 vom 13/8. 99. [9/2. 1904].

Alfred Lamm, Berlin, *Verfahren zur Herstellung lösbarer Verbindungen für elektrische Leitungen.* Zwischen die durch Zusammenpressen zu verbindenden Leitungen wird ein Blechstück von hoher Elastizität gelegt, das mit zahlreichen, dicht nebeneinander liegenden, aber voneinander unabhängigen Erhebungen (Buckeln) geringen Umfangs versehen ist, so dafs es auch bei Änderungen des auf die Fläche wirkenden Druckes, z. B. infolge von Temperaturschwankungen, eine gut leitende Verb. dauernd aufrecht erhält, was z. B. bei der zu gleichem Zweck bereits bekannten Anwendung von Wellblech oder Spiralfedern wegen der gröfseren Steifheit, bezw. infolge der geringeren Anzahl von Berührungspunkten nicht erzielt werden kann.

Kl. 22a. Nr. 148881 vom 8/3. 1902. [10/2. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 145906 vom 30/1. 1902; vgl. C. **1903**. II. 1099.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, dafs man an Stelle von β-Naphtol hier *Resorcin*, *2,7-Dioxynaphtalin* und *1,8,4-Aminonaphtolsulfosäure* verwendet. Alle 3 Kombinationen sind indessen alkalisch, bezw. neutral so leicht wasserlöslich, dafs sie nur unvollständig aussalzbar sind, u. man sie daher durch Ansäuern der Kombinationslsg. abscheiden mufs.

Kl. 22a. Nr. 148882 vom 8/3. 1902. [10/2. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 145906 vom 30/1. 1902; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatents wird weiter dahin abgeändert, dafs man an Stelle der dort genannten substituierten Naphtylaminsulfosäuren hier die *1-Chlor-2-naphtylamino-6-*, bezw. *-7-sulfosäure* oder die *2,1,6-*, bezw. *2,1,7-Naph-*

tylamindisulfosäuren mit β-Naphtol kombiniert. Dabei ist zu bemerken, daſs die bei Verwendung der β-Naphtylamindisulfosäuren in Form roter Lagg. entstehenden Diazoverbb. sehr wahrscheinlich als Diazosulfosäuren von der Formel:

$$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)(N{=}N{-}SO_3Na)$$

anzusprechen sind. Diese wären dadurch entstanden zu denken, daſs die in Form von Sulfit abgespaltene Sulfogruppe mit der gebildeten Oxydiazoverb. in Rk. getreten ist. Für diese Auffassung spricht, daſs die aus den Chlornaphtylaminsulfosäuren erhaltenen blafsgelben o-Oxydiazoverbb. in die erwähnten orangeroten Lagg. übergehen, wenn man sie mit Natriumsulfit versetzt, und daſs nach dem Kombinieren derselben mit Azofarbstoffkomponenten Natriumsulfit in den Farbstoffmutterlaugen vorhanden ist.

Kl. 22g. Nr. 148793 vom 14/2. 1903. [12/2. 1904].

Rudolf Peters, Heidelberg-Neuenheim, *Verfahren zur Verwertung der Überreste der Lichtkohlen der Bogenlampen.* Zur Verwertung der Überreste der Lichtkohlen von Bogenlampen zur Herst. von Farben, Kitten, Tuschen, Stempelfarben etc., werden die fraglichen Lichtkohlenabfälle in Tiegeln auf hohe Temperatur, etwa 2000—2500° C., erhitzt und heifs in Öl eingetragen, bleiben darin 12—36 Stunden liegen, werden dann zweckmäfsig auf Drahtnetzen in warmen Räumen getrocknet und hierauf in geeigneten Mahlmaschinen zu Pulver, welches dann durch geeignete Zusätze auf Farben, Kitte, Tuschen, Stempelfarben etc. verarbeitet wird, gemahlen. Durch das Eintragen der h. M. in Öl und durch die längere Berührung mit demselben wird die M. mürbe gemacht, so daſs sie sich leicht vermahlen läſst, was ohne diese Behandlung nicht der Fall ist. Zum Ablöschen verwendet man zweckmäfsig das Leinöl oder dergl., welches später bei der Herst. der Farben oder Kitte zur Anwendung gelangt.

Kl. 22h. Nr. 148794 vom 4/3. 1902. [30/1. 1904].

G. A. Raupenstrauch, Wien, *Verfahren zur Herstellung von als Anstrich-, Imprägnierungmittel, bezw. als Desinfektionsmittel oder dergl. zu verwendenden Metallseifenlösungen.* Die Herst. dieser *Metall-* (*Kupfer-*, *Blei-*, *Eisen-*, *Mangan-*, *Nickel-*, *Kobalt-*, *Aluminium-*, *Magnesium-*, *Zinn-*, *Antimon-*, *Silber-*, *Quecksilber-*) *-seifen*lagg. werden dadurch erhalten, daſs man Lagg. von Seifen der Alkalien (Alkali- oder Ammoniumseifen), bezw. von Gemischen zweier oder mehrerer derartiger Seifen in *Phenolen*, *Kresolen*, rohen *Carbolsäuren* u. dergl. mit einer wss. Metallsalzlsg. in geeigneten Verhältnissen versetzt, wobei, je nachdem die Seife ganz oder teilweise in die Metallseife übergeführt wird, unl. oder wasserl. Prodd. erhalten werden. Auch kann man *Fett-* oder *Harzsäuren* in Phenol oder dergl. lösen und auf die Lsg. behufs Bindung der S., bezw. B. der Seifen entweder nur Metalloxydverbb. oder zum Teil auch Alkalien einwirken lassen. Auch kann man in bekannter Weise hergestellte Metallseifen mit Phenolen, bezw. Phenolen u. Alkaliseifen vermischen. Behufs Herst. wasserl. Prodd. kann man auch die wasserunl. Lagg. von Metallseifen in Phenol oder dergl. mit einer entsprechenden Menge von Alkaliseifen oder der wasserl. Lagg. von Metallseifen in Phenol oder dergl. vermischen.

Kl. 22h. Nr. 148795 vom 4/3. 1902. [10/2. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 148794 vom 4/3. 1902; vgl. vorstehend.)

G. A. Raupenstrauch, Wien, *Verfahren zur Herstellung von als Anstrich-, Imprägnierungsmittel, bezw. als Desinfektionsmittel zu verwendenden Metallseifenlösungen.* Bei dem Verf. des Hauptpatents können nun auch die Phenole ganz oder teilweise durch *Teer-*, *bezw. Petroleumkohlenwasserstoffe* ersetzt werden.

Kl. 30h. Nr. 149273 vom 24/2. 1903. [13/2. 1904].

Chemische Werke Hansa, G. m. b. H., Hemelingen b. Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Lösungen sonst unlöslicher oder schwer löslicher Antiseptika.* Das l. zu machende Antiseptikum, z. B. *Thymol*, *Salol*, *Menthol*, wird in einer neutralen Seifenlsg. aufgelöst und hierauf mit *Formaldehyd* versetzt, infolgedessen das so hergestellte Präparat die Eigenschaft erhält, sich in jedem Verhältnis in Wasser zu lösen.

Kl. 40a. Nr. 149160 vom 18/6. 1902. [13/2. 1904].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zum Reduzieren von Metallverbindungen oder zum Einschmelzen von Metallen, insbesondere von Nickel und Eisen, im elektrischen Ofen.* Um bei der Reduktion von Metallverbb. im elektrischen Ofen, insbesondere bei der Herst. von *Nickel*, durch Reduktion von Nickeloxydul im elektrischen Ofen die Aufnahme von *Kohle* durch das geschmolzene Nickelmetall zu verhindern, wird die untere Kohlenelektrode vor der Einleitung des Reduktions- oder Schmelzvorganges mit einer bei der Redaktions- oder Schmelztemperatur in zähflüssigem oder erstarrtem Zustande verbleibenden und bei dieser Temperatur den Strom gut leitenden *Schlacke*, z. B. aus *Magnesia* mit Zusatz von *Flufsspat* oder *Titanoxyden*, überzogen, während die aus dem Reduktions- oder Schmelzprozefs selbst entstehende leichtflüssige Schlacke das Metall von der oberen Elektrode trennt.

Kl. 42l. Nr. 147912 vom 19/11. 1902. [11/2. 1904].

Adolf Kwilecki, Breslau, *Verfahren zur raschen Ermittlung des Eiweifsgehaltes von Flüssigkeiten, insbesondere des Urins.* Um bei der Best. des *Eiweifses*, z. B. mittels des ESSBACHschen *Albuminimeters*, ein schnelles Absetzen des ausgefällten Eiweifses behufs volumetrischer Messung zu erzielen, wird die durch das Ausfällen des Eiweifses in der Wärme getrübte Lsg. einer plötzlichen Abkühlung unterworfen.

Kl. 80b. Nr. 149135 vom 15/11. 1902. [11/2. 1904].

C. Reinke, Bredelar i. Westf., *Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen.* Zur Herst. von Kunststeinen (*Dachziegeln*, *Dachpfannen*, *Flur-*, *Trottoir-* und *Bekleidungsplatten*, *Ornamenten*) wird *Zechstein* mit *Zement*, *Magnesia* (am besten 4 Tle. Zechstein, 1 Tl. Zement u. geringe Menge Magnesia) mit W. innig gemischt und die Mischung unter Druck geformt, worauf die erhaltenen Formstücke an der Luft erhärten gelassen werden, wozu somit nicht, wie bei den bekannten Kunststeinen aus Sand und Zement, ein hoher Dampfdruck erforderlich ist.

Kl. 85a. Nr. 148193 vom 14/2. 1903. [11/2. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 124238 vom 28/7. 99.)

Ernst Dillan, Tempelhof, *Verfahren zur Sterilisation von Wasser mittels ozonisierter Luft oder anderen ozonhaltigen Gasgemischen.* Bei dem Verf. des Hauptpatents, wonach zwecks Sterilisation von W. ein ozonhaltiges Gasgemisch in einem ununterbrochenen Kreislauf durch den Sterilisationsturm u. den Ozonapp. geleitet wird, geht schon nach kurzer Betriebsdauer die anfänglich hohe Ozonkonzentration erheblich nieder, ohne dafs eine Störung im Betriebe der Anlage, etwa der Ozongeneratoren, die Schuld trägt. Es hat sich ergeben, dafs im W. befindliche Gase, wie *Methan*, *Schwefelwasserstoff*, *Kohlensäure* u. a., welche sich infolge des Kreislaufs des ozonhaltigen Gasgemisches in diesem beständig anreichern, die Ursache dieser Ozonabnahme bilden, und dafs es zu ihrer Entfernung nun genügt, dafs das W. vor seinem Eintritt in den Sterilisationsturm in feiner Verteilung einer *Be-*

lüftung unterworfen wird, z. B. indem es in Regenform durch einen Behälter hindurchfällt, durch den quer zur Fallrichtung ein frischer Luftstrom hindurchgeführt wird.

Bibliographie.

Frieboes, W., Beiträge zur Kenntnis der Guajakpräparate. Mit Vorwort von **R. Kobert**. Stuttgart 1903. gr. 8. VIII und 119 SS. mit 10 Abbildungen. Mark 4.

Ganswindt, A., Theorie und Praxis der modernen Färberei. Teil II: Die chemische Technologie der Färberei. Leipzig 1903. gr. 8. XII und 433 SS. Mark 9.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 221 u. 445 SS. mit 122 Abbildungen. Mark 15.

Groves, C. E., and **Thorp, W.**, Chemical Technology: or Chemistry in its application to the Arts and Manufactures. Volume IV. Philadelphia 1903. roy. 8. with illustrations. Mark 17,50.

Cont.: Electric Lighting and Photometry, by A. G. Cooke and W. J. Dibdin.

Vol. I: Fuel and its applications. 1889. with illustr. cloth. Mark 31. — Vol. II: Lighting, Stearine Industry, Candle Manufacture, Petroleum Industry. 1895. with illustr. cloth. Mark 21. — Vol. III: Gas Lighting. 1900. with illustr. cloth. Mark 18,50.

Hausbrand, E., Die Wirkungsweise der Rektifizier- u. Destillierapparate, mit Hilfe einfacher methematischer Betrachtungen dargestellt. 2. Auflage. Berlin 1903. gr. 8. mit 19 Tabellen und 18 Figuren. Mark 5.

Heermann, P., Koloristische und textilchemische Untersuchungen. Berlin 1903. 8. X und 398 SS. mit 3 Tafeln und 9 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Ingalls, W. R., The Metallurgy of Zinc and Cadmium. New-York 1903. roy. 8. XVIII and 701 pg. with 408 illustrations. cloth. Mark 26.

Jensen, C. O., Grundrifs der Milchkunde und Milchhygiene. Stuttgart 1903. gr. 8. VII und 228 SS. mit 22 Abbildungen. Mark 4,80.

Klockmann, F., Lehrbuch der Mineralogie. 3., verbesserte u. vermehrte Auflage. Stuttgart 1903. gr. 8. XII, 588 SS. u. Tabellen (41 SS.) m. 522 Holzschnitten. Mark 14.

Kohut, A., Justus von Liebig, sein Leben u. Wirken. Gieſsen 1903. 8. VIII und 394 SS. mit 1 Bildnis. 2 Facsimiles und 34 Abbildungen. Leinenband. Mark 6.

Ausgabe auf Velinpapier in Halbfranzband. Mark 10.

Kowalewsky, S., Lehrbuch der Chemie. 10., verbesserte Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1903. 8. 274 SS. mit Abbildungen. Mark 4,50.

Ledebur, A., Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4., neu bearbeitete Auflage. Abteilung III: Das schmiedbare Eisen u. seine Darstellung. Leipzig 1903. gr. 8. SS. VI. und 703—1148 mit Abbildungen. Mark 17.

Das jetzt vollständige Werk, 1154 SS. mit Abbildungen. Mark 42.

— Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 6., neubearbeitete Aufl. Braunschweig 1903. gr. 8. IX und 139 SS. mit 24 Abbildungen. Mark 3,50.

Schluſs der Redaktion: den 8. Februar 1904.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 11. Februar 1904.

12n. St. 7987. **Bleisuperoxyd**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von — aus Bleisulfid. Friedrich Reinhardt Steigelmann, Rhodt. 15/1. 1903.

17b. M. 22741. **Kunsteis**. Eduard Markmann jr., Elberfeld. 6/1. 1903.

18b. T. 8007. **Eisen**, Verfahren, sowie mit mehreren Abstichöffnungen versehener Ofen zur Herstellung vorgefrischten — in ununterbrochenem Betriebe. Otto Thiel, Landstuhl, Rheinpfalz. 10/2. 1902.

18c. E. 8798. **Zementstahl**, Verfahren zur Erzeugung von —. Joseph von der Lippe, Iserlohn. 8/11. 1902.

23e. K. 24406. **Seife**, Verfahren zur Herstellung einer unlöslichen —, deren Beschaffenheit eine leichte Abscheidung des Glyserins ermöglicht. Peter Krebitz, München. 17/12. 1902.

26d. G. 19084. **Teer**, Verfahren zum Reinigen des Gases von —. Otto Geidel, Düsseldorf. 29/10. 1903.

30i. F. 17740. **Staubbindemittel**, Verfahren zur Herstellung eines —. Johannes Fischer, Potsdam. 30/6. 1903.

53i. B. 34172. **Caseïnpräparate**, Verfahren zur Darstellung von — und anderen Eiweißpräparaten; Zus. z. Pat. 98177. Bauer & Co., Berlin. 17/4. 1903.

53i. B. 34178. **Caseïnpräparate**, Verfahren zur Darstellung von — und anderen Eiweißpräparaten; Zus. z. Pat. 98177. Bauer & Co., Berlin. 17/4. 1903.

85b. S. 17599. **Karbidkalkschlamm**, Verfahren zur Herstellung von getrocknetem und entfettetem — für Zwecke der Wasserreinigung. Dr. Rudolph Seidis, Berlin. 12/2. 1903.

15. Februar 1904.

8n. F. 17441. **Zinkhydrosulfit**, Verfahren der Anwendung von schwerlöslichem, nach den Verfahren der Patente 130408 und 137494 erhältlichen — für Ätzzwecke. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 1/4. 1903.

8n. F. 17620. **Indigodruck**, Neuerung in dem Verfahren des —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/5. 1903.

12p. B. 33778. **Indoxylsäure**, Verfahren zur Darstellung von — und Indoxyl. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/2. 1903.

12q. W. 20882. **β-Oxyanthrachinone**, Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden —; Zus. z. Anm. W. 19894. R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh. 8/7. 1903.

18a. S. 16907. **Eisenhaltige Stoffe**, Verfahren, Schwefel, Zink, Blei usw. führende — durch Erhitzen für die Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen. Hugo Solbisky, Witten. 12/4. 1902.

22a. F. 16863. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines violettroten — für Wolle. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27/10. 1902.

18. Februar 1904.

12q. C. 11463. **m-Kresol**, Verfahren zur Herstellung von — aus Rohkresol. Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg i. Baden. 10/2. 1903.

22a. F. 17206. **Azofarbstoff**, Verfahren zur Herstellung eines zur Bereitung roter Farblacke geeigneten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/1. 1903.

22a. F. 17595. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus α-Amidoanthrachinonen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/5. 1903.

22b. F. 17997. **Farbstoffe der Akridinreihe**, Verfahren zur Darstellung von orangeroten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/9. 1903.

22d. B. 34078. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von violettblauen bis violett substantiven —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1/4. 1903.

22f. F. 17858. **Farblacke**, Verfahren zur Herstellung von lichtechten —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30/5. 1903.

67c. W. 19178. **Schleifmittel**, Verfahren zur Herstellung eines borhaltigen —. Jacob Windholz, Paris. 23/5. 1902.

89c. Sch. 18358. **Zucker**, Verfahren zur Extraktion von — mittels Elektrizität; Zus. z. Pat. 124490. Graf Botho Schwerin, Wildenhoff, Ostpr. 12/2. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige
richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft":

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild

im Auftrage der Deutschen Chem. Gesellschaft verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

Zu kaufen gesucht ältere und neuere Bände des

Chem. Centralblatts

und von

Liebig's Annalen.

Offerten sub **B. S. 117** an die **Exped. Berlin NW. 6,** Karlstrasse 11.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 9. 1904. Bd. I.
S. 623—702.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Meyerhoffer (W.), Reifkurven 623.
Barger (G.), Mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbest. 623.
Wagner (J.) u. Mühlenbein (J.), Innere Reibung von Lagg. 624.
Le Blanc (M.) u. Schick (K.), Elektrolyse mit Wechselstrom 624.
Noyes (A. A.) u. Cooligde (W. D.), Elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lagg. bei hohen Temperaturen. Beschreibung des App. Ergebnisse mit Natrium- und Kaliumchlorid bis 306° 626.
Mc Clung (R. K.), Einfluſs der Temperatur auf die durch Röntgenstrahlen bewirkte Ionisierung von Gasen 628.
Hesehus (N.), Einfluſs der Deformation eines Körpers auf seine Fähigkeit, sich beim Reiben zu elektrisieren 628.
Charpentier (A.), Physiologische Wirkungen der n-Strahlen 628.
Meyer (E.), Aussendung von n-Strahlen durch Pflanzen 628.
Weintraub (E.), Lichtbogen in Metalldämpfen 628.
Allen (S. J.), Radioaktivität d. Atmosphäre 629.
Gutton (C.), Einw. eines magnetischen Feldes auf die Lumineszenz 629.
Hagen (E.) und Rubens (H.), Beziehungen zwischen den optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle 630.
Rothé (E.), Polarisation der Elektroden 630.
Georgiewsky (N.), Best. der inneren Wärmeleitungskoeffizienten einiger schlechten Wärmeleiter 630.

Anorganische Chemie.

Kirkby (P. J.), Durchgang von Elektrizität durch eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff bei niederen Drucken 630.
Hopius (E.), Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Selens von der Intensität der Beleuchtung 631.
Hesehus (N.), Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Selens von der Belichtung 631.
Brochet (A.), Elektrolyse der Chlorsäure und der Chlorate 631.
Defacqz (E.), Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide der Erdalkalimetalle 631.
Schairer (O.), B. von Arseniaten aus arseniger Säure und Metallsuperoxyden 632.

Tammann (G.), Abhängigkeit des F. beim Glaubersalz vom Druck 632.
Dewar (J.) und Jones (H. O.), Nickelcarbonyl. Rkk. mit den Halogenen und anderen organischen Substanzen 632.
Georgiewsky (N.), Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit von erhitzten und elektrisierten Stoffen unter Einw. von Radium 633.
Rutherford (E.) u. Barnes (H. T.), Wärmewirkung der Radiumemanation 633.
Kelvin, Lord, Emanationen des Radiums 634.
Hofmann (K. A.) und Wölfl (V.), Lichtempfindliche Bleisalzlsgg. 634.
Kholodny (P.), Dichte des kolloidalen Silbers 634.
Pozzi-Escot (M. E.), Farbenrkk. der Molybdänsäure 635.
Hofmann (K. A.) u. Höchtlen (F.), Kristallisierte Polysulfide von Schwermetallen 635.

Organische Chemie.

v. Meyer (E.), Gewinnung von A. aus Fäkalien 636.
Mohr (O.), Fäkalspiritus 636.
Henry (L.), Trichlorisopropylalkohol 636.
Kipping (F. St.), Organische Siliciumderivv. Darst. von Alkylsiliciumchloriden 636.
Pfeiffer (P.) u. Schnurmann (K.), Darst. von Alkyl- und Arylzinnverbb. 637.
Dilthey (W.), Monophenyl- und Triphenylsiliciumverbb. 637.
Tschitschibabin (A. E.), Neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde 637.
Henriet (H.), Ggw. von Formaldehyd in der atmosphärischen Luft 638.
Le Sueur (H. R.), Einw. der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren 638.
König (W.), Einw. von Nitrilen auf Carbonsäuren 639.
Harries (C.) und Haarmann (W.), Einw. von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester 642.
Harries (C.) und Stähler (A.), Santonsäure 642.
Blaise (E. E.) und Marcilly (L.), α,α-Dialkylhydrakrylsäuren 643.
Marcilly (L.), Oxypivalinsäure 644.
Titherley (A. W.) und Spencer (J. F.), Kondensation von Furfuraldehyd mit Natriumsuccinat 644.
Neuberg (C.) u. Silbermann (M.), d- und l-Glycerinsäure 645. — Verwandlung von Diaminopropionsäure in Isoserin 645.
Ellinger (A.), Überführung von Diaminopropionsäure in Isoserin 646.
Grossmann (H.) u. Pötter (H.), Einfluß der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbb. 647.
Müther (A.) und Tollens (B.), Prodd. der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carragheenmoos 647. — Fucose und die Fuconsäure und die Vergleichung der Eigenschaften derselben mit den von Votoček für die Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen 649. — Hydrazone und ihre FF. 650.
Vignon (L.), Optische Aktivität der Zellulose und ihre Nitroderivv. 651.
Hofmann (K. A.) u. Gonder (K. L.), Verbb. von Wismutsalzen mit Thioharnstoff 651.
Cohen (J. B.) und Miller (J.), Oxydation der Mono- und Dichlortoluole 651.
Jones (H. O.), Optisch aktive asymmetrische Stickstoffverbb. d- und l-Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze 652.
Jackson (C. L.) u. Clarke (L.), Additionsprodd. mit Dimethylanilin 653.
Brenans (P.), Neues Trijodphenol 653.
Rising (A.), Methyl- und Äthyläther des p-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbb. 653.
Bakunin (M.), Kondensationen bei Ggw. von Metallen und ihren Chloriden 654.
Barberio (M.), Einw. von Benzylchlorid auf das Naphtol und sekundäre B. des Anthracens 655.
Bakunin (M.) u. Barberio (M.), Synthese des Benzyl-α-naphtols und seiner Derivv. 655.
Bakunin (M.) und Altieri (G.), Synthese des Benzyl-β-naphtols und seiner Derivv. 655.
Dewar (J.) und Jones (H. O.), Rk. mit aromatischen KW-stoffen in Ggw. von Aluminiumchlorid. Synthese von Aldehyden und Anthracenderivv. 656.
Scholtz (M.) und Huber (L.), Verhalten des p-Aminoacetophenons gegen Aldehyde 656.
Alway (F. J.), Nitrosobenzoesäuren 658.
Moureu (Ch.), Kondensation der Acetylenester mit den AA. 658.
Hell (C.) und Stockmayer (H.), Anisylphenylpropen 659.
Hell (C.) und Bauer (H.), Diphenylpropen und Phenylmethylpropen 659.
Stoermer (R.) u. Oetker (E.), Alkohol des Cumarins und seine Überführung in einen solchen des Cumarons 660.
Borsche (W.), Streitberger und Bolser, Konstitution der Cumarinsäure 661.
Desfontaines (M.), α-substituierte β-Methyladipinsäuren 662.
Guyot und Stoehling, Derivv. des Tetramethyldiaminophenyloxanthranols 663.
v. Georgievics (G.), Neue Formel für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe 663.
Liebermann (C.) u. Glawe (A.), Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure 664.
Schmidt (R. E.), Thun (K.), Nüesch (P.) und Tust (P.), Anthrachinon-α-sulfosäuren 665.
Dünschmann (M.), Anthrachinon-α-monosulfosäure 667.
Peratoner (A.) u. Tamburello (A.), Identität der Larixinsäure Stenhouses mit Maltol 667.
Gaidukov (N.), Brauner Algenfarbstoff (Phycophäin und Phycoxanthin) 667.
Freund (M.) und Lebach (G.), Indolfarbstoffe 668.
Sachs (F.) u. Ludwig (Al.), Einw. magnesium-

organischer Verbb. auf alkylierte Phtalimide 668.
Bucherer (H.), Zink-Kalkküpe 669.
Euler (H. u. A.), B. von aliphatischen Isonitrosoverbb. und Osotriazolen aus-β-Aminocrotonsäureester 669.
Acree (S. F.) u. Willcox (O. W.), 1-Phenyl-3,5-dithiourazol 669.
Bülow (C.) und Sautermeister (C.), Synthese des Nencki-Sieberschen Resacetelns 670.
Löffler (K.), Derivv. des α-Pikolyl- und α-Pikolylmethylalkins 671.
Aschan (O.), Bergman (G. K.) u. Hämäläinen (J.), Neuer Fall von Stereomerie bei dem pentavalenten Stickstoff 673.
Fox (J. J.) und Hewitt (J. Th.), 6-Acetamino-2,7-dimethylakridin 676.
Abel (J. J.), Darst. und Eigenschaften eines Abbauprod. des Epinephrins 677.
Jowett (H. A. D.), Schmelzen des Isopilocarpins mit Ätzkali 677.
Galeotti (G.), Sog. Metallverbb. der Eiweifskörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte 677.
Bellocq (A.), Albumin 678.
Küster (W.), Nach verschiedenen Methoden hergestellte Hämine, das Dehydrochloridhämin und das Hämatin 678. — Einw. von siedendem Anilin auf Hämin 679.

Physiologische Chemie.

Thoms (H.), Vers. zur Entgiftung des Tabakrauches 680.
Moor (W. O.), Harnstoff und Ureïn 680. 682.
Maquenne (L.), B. und Verzuckerung der zurückgebildeten Stärke 682.
Gogitidse (S.), Übergang des Nahrungsfettes in die Milch 682.
Gürber (A.) und Hallauer (B.), Eiweifsausscheidung durch die Galle 683.
Lesser (E. J.), Stoffwechselvers. mit den Endprodd. peptischer und tryptischer Eiweifsverdauung 683.
Weinland (E.), Vers. stickstoffhaltiger Substanz bei Ascaris 683.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Buchner (E.) und Meisenheimer (J.), Chemische Vorgänge bei der alkoh. Gärung 684.
Omelianski (W.), Vers. der Ameisensäure durch Mikroben 684.
Ballner (F.), Physiologische Bakterienflora des Darmkanals 685.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Lindner (P.) u. Matthes (P.), „Montanin", ein neues Desinfektionsmittel 686.
v. Bunge (G.), Kalk- und Eisengehalt unserer Nahrung 686.
Lindet (M.), Wahl eines Konservierungsmittels für Milchproben zur Analyse 686.
Lux (A.), Gehalt der frisch gemolkenen Milch an Bakterien 687.
Marpmann (G.), Milchkonservierung und über Milchrahm mit Tuberkelbacillen 687.
Will (H.), Harztrübung im Bier 687.
Laborde (J.), Ferment der schal gewordenen oder umgeschlagenen Weine 687.

Agrikulturchemie.

Sorauer (P.), Salzsäureschäden bei Getreide 688.
Dumont (J.), Verteilung des Kaliums im Ackerboden 689.
Hoffmann (M.), Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe 689.
Hansen (J.), Wirkung der Kornrade auf die Milchproduktion 689.
Hagemann (O.), Giftigkeit der Kornrade 689.

Analytische Chemie.

Kippenberger (C.), Neue App. zur Maßanalyse 690.
Dennstedt (M.), Vereinfachte Elementaranalyse 690.
Förster (O.), Bodenanalyse 691.
Cameron (F. K.) und Breazeale (J. F.), Organische Substanz in Böden und Untergrund 692.
Auerbach (F.), Härtebest. in Wässern 693.
Basch (E.), Härtebestimmung in Wässern 693.
Vignon (L.), Best. der für die Ausfällung des Kalks und der Magnesia zum Zweck der chemischen Reinigung des W. notwendigen Natriumcarbonatmenge 693.
Knösel (Th.), Phosphorsäure im Thomasmehl 694.
Van Haarst (P. M.), In Citrat lösliche Phosphorsäure 694.
Reichard (C.), Rk. des Bariumsuperoxyds gegen Titanschwefelsäure. Nachw. der Superoxyde 694.
Waring (W. G.), Volumetrische Best. des Zinks 694.
Hollard und Bertiaux, Einfluß der Gase auf die Trennung der Metalle durch Elektrolyse. Trennung des Nickels vom Zink 696.
Glasmann (B.), Jodometrische Methode zur Best. des Urans in den Uranylverbb. 696.
v. Spindler (O.), Neue Modifikation der Rk. von Denigès. Nachw. von Weinsäure in Citronensäure 696.
Goodwin (W.) und Tollens (B.), Zus. des Furfurolphloroglucids 696.
Horne (W. D.), Trockene Klärung für die optische Zuckeranalyse 697.
Jean (F.), Nachw. von Kokosbutter in Kuhbutter und zur Best. der flüchtigen Fettsäuren 697.
Spica (M.), Nachw. von Salicylsäure im Weinmittels einer neuen Rk. 698.
Donzé (G.) und Lambling (E.), Größe und Zus. des „nicht bestimmten Organischen" im normalen Harn 699.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Aminoderivv. der Oxybenzylalkohole, bezw. deren Äther und Ester 699*.

Cassella (L.) & Co., Darst. eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes für Wolle 700*.

La société anonyme des huiles minérales de Colombes, Selbsttätige Carburierung von Gasen 700*.

de Laval (G.), Ununterbrochene Dest. von Zink in elektrischen Strahlungsöfen 700*.

Brühl (E.), Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan 700*.

Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co., Photographischer Entwickler 701*.

Bibliographie 701.

Namenregister.

Abel, J. J. 677.
Acree, S. F. 669.
Allen, S. J. 629.
Altieri, G. 655.
Alway, F. J. 658.
Aschan, O. 673.
Auerbach, F. 693.
Bakunin, M. 654. 655.
Ballner, F. 685.
Barberio, M. 655.
Barger, G. 623.
Barnes, H. T. 633.
Basch, E. 693.
Bauer, H. 659.
Bellocq, A. 678.
Bergman, G. K. 674.
Bertiaux 696.
Blaise, E. E. 643.
Bolser 662.
Borsche, W. 661.
Breazeale, J. F. 692.
Brenans, P. 653.
Brochet, A. 631.
Brühl, E. 700.
Bucherer, H. 669.
Buchner, E. 684.
Bülow, C. 670.
Bunge, G. v. 686.
Cameron, F. K. 692.
Cassella (L.) & Co. 700.
Charpentier, A. 628.
Clarke, L. 653.
Cohen, J. B. 651.
Cooligde, W. D. 626.
Defacqz, E. 631.
Dennstedt, M. 690.
Desfontaines, M. 662.
Dewar, J. 632. 656.
Dilthey, W. 637.
Donzé, G. 699.
Dünschmann, M. 667.
Dumont, J. 689.
Ellinger, A. 646.
Euler, A. 699.
Euler, H. 669.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 699. 701.
Förster, O. 691.
Fox, J. J. 676.
Freund, M. 668.
Gaidukov, N. 667.
Galeotti, G. 677.
Georgievics, G. v. 663.
Georgiewsky, N. 630. 633.
Glasmann, B. 696.
Glawe, A. 664.
Gogitidse, S. 682.
Gonder, K. L. 651.
Goodwin, W. 696.
Grossmann, H. 647.
Gürber, A. 688.
Gutton, C. 629.
Guyot 668.
Haarmann, W. 642.
Hämäläinen, J. 675.
Hagemann, O. 689.
Hagen, E. 630.
Hallauer, B. 683.
Hansen, J. 689.
Harries, C. 642.
Hell, C. 659.
Henriet, H. 638.
Henry, L. 636.
Hesehus, N. 628. 631.
Hewitt, J. Th. 676.
Höchtlen, F. 635.
Hoffmann, M. 689.
Hofmann, K. A. 634. 635. 651.
Hollard 696.
Hopius, E. 631.
Horne, W. D. 697.
Huber, L. 656.
Jackson, C. L. 653.
Jean, F. 697.
Jones, H. O. 632. 652. 656.
Jowett, H. A. D. 677.
Kelvin, Lord 634.
Kholodny, P. 634.
Kippenberger, C. 690.
Kipping, F. St. 636.
Kirkby, P. J. 630.
Knösel, Th. 694.
König, W. 639.
Küster, W. 678. 679.
Laborde, J. 687.
Lambling, E. 699.
La société anonyme des huiles minérales de Colombes 700.
Laval, G. de 700.
Lebach, G. 668.
Le Blanc, M. 624.
Lesser, E. J. 683.
Le Sueur, H. R. 638.
Liebermann, C. 664.
Lindet, M. 686.
Lindner, P. 686.
Löffler, K. 671.
Ludwig, A. 668.
Lux, A. 687.
Maquenne, L. 682.
Marcilly, L. 643. 644.
Marpmann, G. 687.
Matthes, P. 686.
Mc Clung, R. K. 628.
Meisenheimer, J. 684.
Meyer, E. 628.
Meyer, E. v. 636.
Meyerhoffer, W. 623.
Miller, J. 651.
Mohr, O. 636.
Moor, W. O. 680. 682.
Moureu, Ch. 658.
Mühlenbein, J. 624.
Müther, A. 647. 649. 650.
Neuberg, C. 645.
Noyes, A. A. 626.
Nüesch, P. 666.
Oetker, E. 660.
Omelianski, W. 684.
Peratoner, A. 667.
Pfeiffer, P. 637.
Pötter, H. 647.
Pozzi-Escot, M. E. 635.
Reichard, C. 694.
Rising, A. 653.
Rothé, E. 630.
Rubens, H. 630.
Rutherford, E. 633.
Sachs, F. 668.
Sautermeister, C. 670.
Schairer, O. 632.
Schick, K. 624.
Schmidt, R. E. 665.
Schnurmann, K. 637.
Scholtz, M. 656.
Silbermann, M. 645.
Sorauer, P. 688.
Spencer, J. F. 644.
Spica, M. 698.
Spindler, O. v. 696.
Stähler, A. 642.
Stockmayer, H. 659.
Stoehling 663.
Stoermer, R. 660.
Streitberger 662.
Tamburello, A. 667.
Tammann, G. 632.
Thoms, H. 680.
Thun, K. 666.
Titherley, A. W. 644.
Tollens, B. 647. 649. 650. 696.
Tschitschibabin, A. E. 637.
Tust, P. 666.
Van Haarst, P. M. 694.
Vignon, L. 651. 693.
Wagner, J. 624.
Waring, W. G. 694.
Weinland, E. 683.
Weintraub, E. 628.
Will, H. 687.
Willcox, O. W. 669.
Wölfl, V. 634.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. **Nr. 9.** **2. März.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Meyerhoffer, *Reifkurven.* DUHEM hat die Bezeichnung „Taukurve" für die Kurve eingeführt, die die Dampfdrucke der gasförmigen Gemische zweier Fll. darstellt. Sie liegt in dem Diagramm: Molekulare Zus. des Gemischs — Dampfdruck stets unterhalb der „Siedekurve", die die Dampfdrucke der flüssigen Gemische darstellt. Vf. dehnt die Lehre von den Taukurven auf feste Körper aus und nennt die entsprechenden Kurven „Reifkurven". Die Kurven werden für die verschiedensten Fälle (Doppelsalze aufserhalb und innerhalb ihres Umwandlungsintervalls, isomorphe Salze, Doppelsalze und isomorphe Salze, isodimorphe Salze) gezeichnet und diskutiert. Es wird versucht, die Reifkurven für untersuchte Fälle (REINDERS: $HgBr_2 + HgJ_2$, 1900; VAN EYK: $TlNO_3 + KNO_3$, 1899) zu zeichnen. Die Reifkurven sind, wie so viele andere graphische Darstellungen von Gleichgewichten, eine Projektion der räumlichen Gebilde: Temperatur—Druck—Zus. nach Molekularprozenten. Sind mehrere Reifkurven möglich, so gehört die niedrigste dem stabilen System an. Von zwei Systemen, die aus denselben Stoffen bestehen, und die bei einer Temperatur Dämpfe von gleicher Zus., aber verschiedenem Drucke besitzen, ist das System mit dem kleineren Dampfdruck das stabilere. (Z. f. physik. Ch. **46**. 379—98. [Aug. 1903.] Berlin-Wilmersdorf.) W. A. ROTH-Berlin.

George Barger, *Eine mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung.* Die in einer vorläufigen Mitteilung (Proceedings Chem. Soc. **19**. 121; C. **1903**. I. 1205) bereits angedeuteten Verss. sind fortgesetzt worden. Die Methode beruht auf dem Vergleich der Dampfdrucke zweier Lsgg., von denen bikonkave, linsenartige Tropfen in ein Kapillarrohr gebracht werden. Ein Unterschied in den Dampfdrucken verursacht eine wechselseitige Änderung in der Gröfse der Tropfen, und diese wird mit Hilfe eines Okularmikrometers beobachtet. — Etwa 100 Beststt. mit verschiedenen Substanzen in 11 verschiedenen Lösungsmitteln sind ausgeführt worden; die Versuchsfehler variierten zwischen 5 u. 10%. Es wurden Lösungsmittel mit den verschiedenartigsten Kpp. angewandt, u. a. Ä., Xylol u. PAe. vom Kp. 50—60°. Einige Beststt. wurden mit minimalen Mengen gelöster Substanz ausgeführt. — Die Methode wird zur Zeit zum Studium der Association in Mischungen sich associierender u. sich nicht associierender Lösungsmittel herangezogen. Das Verhalten der Benzoesäure in Mischungen von Bzl. mit Äthylalkohol und das der Zimtsäure in Mischungen von Chlf. mit Methylalkohol ist untersucht worden, und es zeigte sich, dafs eine geringe Menge des Alkohols genügt, um diesen SS. ein normales Molekulargewicht zu verleihen. Sollte diese Erscheinung sich als eine allgemein auftretende erweisen, so würde sie von praktischem Wert sein bei der Molekulargewichtsbest. in solchen Fällen, in welchen nur sich associierende Lösungsmittel verwandt werden können. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 8—9. 30/1. [20/1.*].)

HENLE.

Julius Wagner, *Innere Reibung von Lösungen (zum Teil nach Versuchen von* **Johannes Mühlenbein**). Auch wenn man die innere Reibung äquimolekularer Lagg. untersucht, ergeben sich wenig einfache Beziehungen. Eher sind Lagg. miteinander vergleichbar, welche im Liter gleiche Gewichtsmengen W. enthalten. Die innere Reibung scheint mittelbare Beziehungen zum periodischen Gesetz zu haben.

Die „negative Reibung", d. h. die Eigenschaft mancher Substanzen, die Reibung des Lösungsmittels herabzusetzen, die bisher als eine Folge der elektrolytischen Dissoziation erklärt wurde (ARRHENIUS, VON EULER), zeigt sich auch bei Nichtelektrolyten (Nitrobenzol und Cyanbenzol in A. und i-Butylalkohol, Nitromethan in A., Allylsenföl in A., m- u. p-Nitrotoluol in A.). Die Nitrotoluole in A. zeigen auch sonst eine merkwürdige Änderung der inneren Reibung mit der Konzentration. Vf. sucht das Auftreten einer negativen Reibung durch eine gegenseitige Veränderung der Eigenschaften der Komponenten durch die Vermischung zu erklären.

Während *Chlorbenzol* eine geringere Reibung als W. hat, ist die von *Cyanbenzol* wesentlich gröfser. In Lagg. vergröfsert im allgemeinen ein Stoff mit gröfserer Reibung als das Lösungsmittel dessen Reibung, und umgekehrt; oft ist der Einfluſs des gel. Stoffes sehr gering. Die Benzolmonoderivate rangieren in reinem Zustand u. in allen Lösungsmitteln in derselben Reihenfolge (Ausnahme Cyanbenzol in A.): das gleiche scheint auch für die Biderivate zu gelten. Das Nitrobenzol hat für sich und in A. gel. einen höheren Reibungswert, wenn es frisch destilliert ist. (Z. f. physik. Ch. **46**. 867—77. [22/11. 1903.] Leipzig. Phys.-chem. Lab.)
W. A. ROTH-Berlin.

M. Le Blanc und **K. Schick**, *Elektrolyse mit Wechselstrom*. Nach J. W. RICHARDS und CH. W. ROEPPER (DRP. 105007; C. **99**. II. 1071) lassen sich unl. Metallsulfide durch Elektrolyse mittels Wechselstrom in einer 10%ig. Thiosulfatlsg. zwischen Elektroden aus dem betreffenden Metall herstellen. Aus der Abhängigkeit der Ausbeute von der Wechselzahl müſste sich vielleicht etwas über die Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Ionen ergeben. Die Versuchsanordnung, die Herst. des Wechselstroms von 10 Volt Spannung, die Messung der Stromintensität im primären und sekundären Stromkreise etc. wird beschrieben.

Arbeitet man mit Gleichstrom und Cd-, Ag- oder Zn-Elektroden, so rollt sich das anodisch entstehende Sulfid von den Elektroden ab, wird also nicht momentan nach der Entstehung der Metallionen gebildet. Arbeitet man mit Wechselstrom von mehr als 1000 Wechseln pro Minute, so entsteht kaum Sulfid, auch bei nur einem Wechsel pro Minute ist die Ausbeute nur 60—80%; bei schwacher Rührung ist sie noch geringer. Selbst bei der höchsten Wechselzahl (20000 pro Minute) werden die Elektroden mattiert. Bei raschem Wechsel ist das CdS heller, weil von feinerem Korn, als bei langsamem. Eine mit frischem CdS überzogene Kathode wird bei Gleichstromelektrolyse blank; erst wenn alles CdS reduziert ist, tritt H_2-Entw. auf. Elektrolysiert man die Thiosulfatlsg. zwischen Ag-Elektroden bei Gleichstrom und schwacher Rührung, so entsteht ein Ag_2S-Nd., in der Lsg. tritt S und an der Kathode H_2S auf. Der Elektrodenverlust bei Wechselstrom sinkt auch bei der Elektrolyse von Natriumacetatlsgg. zwischen Cd- und Zn-Elektroden beim Ansteigen der Wechselzahl sehr rasch.

Elektrolysiert man eine Lsg., deren Anion mit dem Metall der Elektroden einen schwer zersetzliches Komplex bilden kann, mittels Wechselstrom, z. B. KCN-Lsg. zwischen Cu-Elektroden, so muſs die B. des Komplexes, d. h. der Elektrodenverlust, von der Wechselzahl abhängen, sobald die Ionen mit endlicher Geschwindigkeit reagieren.

In 4-n. KCN-Lsg. lösen sich pro Stunde u. 100 qcm Oberfläche etwa 0,057 g Cu, wobei das Cu als einwertiges Metall fungiert. Bei 15 Minuten, der von den Vff. angewandten Versuchsdauer, sind die durch freiwillige Auflösung entstandenen

Verluste gering; dasselbe zeigten Gleichstromversuche, aus denen hervorging, daſs das FARADAYsche Gesetz für den untersuchten Fall gilt, und die Temperatur von ganz geringem Einfluſs ist.

In 4,0-n. KCN-Lsgg. geht das Cu unabhängig von der Stromdichte quantitativ unter Entw. der äquivalenten H_2-Menge in Lsg., solange die Wechselzahl unter 700 bleibt. Bei höherer Wechselzahl sinkt der Verlust, und zwar bei geringer Stromdichte am schnellsten: bei 30000—35000 Wechseln pro Minute beträgt der Verlust 65% bei 10 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$, 40% bei 4,6 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$, 10% bei 0,7 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$.

Mit fallender KCN-Konzentration sinkt der Cu-Verlust ebenfalls: in einer 0,1-n. Lsg. bleiben bei einer Stromdichte von 2,3 Amp. pro qcm und 40000 Wechseln pro Minute nur 3% Cu in Lsg., bei 20000 Wechseln 10, bei 10000 27, bei 600 51, bei 112 55%. Ein Parallelversuch mit 2,0-n. $NaHSO_4$-Lsg. zeigt ähnliches wie Cu- und Zn-Elektroden in angesäuerter Acetatlsg.: oberhalb eines Wechsels von 1000 pro Minute lösen sich nur wenige Prozente Cu auf.

Der in 0,1-n. KCN-Lsgg. gefundene geringe Cu-Verlust rührt daher, daſs die Konzentration der CN-Ionen zu klein ist, um die Cu-Ionen, bevor der entgegengesetzte Stromstoſs kommt, in das Komplexion überzuführen. Bei der doppelten Stromdichte wird bei geringer Wechselzahl nur halb so viel Cu als Komplex der Elektrolyse entzogen. Bei höherer Wechselzahl, wenn die pro Stromstoſs in die Lsg. gebrachten Mengen kleiner werden, verläuft die B. der Komplexionen bei höherer Stromdichte schneller, und die Kurven für die beiden Stromdichten 2,3 und 4,6 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$ schneiden sich bei einer gewissen Wechselzahl (2000). Die Rk. zwischen $Cu^{\cdot}$ und CN' ist höherer Ordnung. Bei 4,6 Stromdichte wird die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ an der Elektrode zwischen 0,05- und 0,1-n. liegen; in einer 4- und 1-n. KCN-Lsg. verbindet sich bei dieser $Cu^{\cdot}$-Konzentration fast alles $Cu^{\cdot}$ innerhalb $^1/_{1000}$ Minute mit dem KCN. Ferner läſst sich — durch Extrapolation — schätzen, daſs die Rk. zwischen $Cu^{\cdot}$ in $^1/_{800}$-n. Konzentration mit 4-n. KCN-Lsg. in $^1/_{80000}$ Minute noch kaum begonnen hat.

Da $KAg(CN)_2$ durch Elektrolyse zersetzt wird, bleibt bei der Wechselstromelektrolyse von KCN zwischen Ag-Elektroden kaum Ag in Lsg. — Zn löst sich in KCN als zweiwertiges Metall, bei Gleichstrom und hoher Stromdichte scheidet sich $Zn(CN)_2$ an der Anode ab, bei Wechselstromelektrolyse verhält sich das Zn (bis auf die verschiedene Valenz) wie das Cu. — Ni löst sich bei Gleichstrom und hoher Stromdichte weder in KCN, noch in schwach saurer Na_2SO_4-Lsg. anodisch quantitativ auf, in konz. H_2SO_4 und gesättigter, schwach saurer KCl-Lsg. löst es sich anodisch quantitativ, scheidet sich aber nicht an der Kathode ab. Bei Wechselstrom in 4-n. KCN-Lsg. und geringer Stromdichte verhält es sich dem Cu analog. Für Cu, Ni und Zn scheinen also die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ionen mit KCN von der gleichen Gröſsenordnung zu sein. Bei der Auflösung des Zn ist die Temperatur von etwas gröſserem Einfluſs als beim Cu.

Konstante, reproduzierbare Werte lassen sich nur bei Elektroden mit kristalliner Oberfläche erhalten. Die Bildungsgeschwindigkeit der Ionen ist also von der Art der Oberfläche abhängig. Hoch erhitzte und in A. abgeschreckte Elektroden sind für Wechselstromverss. „edler“ als kristalline, „normale“, die kurze Zeit mit Gleichstrom anodisch behandelt sind. Bei Gleichstrom und freier Auflösung in KCN-Lsg. ist kein Unterschied zu bemerken.

Man könnte die Versuchsergebnisse auch dadurch erklären, daſs man die Geschwindigkeit der Ionenbildung mit steigender Wechselzahl abnehmen läſst; doch spricht gegen die Annahme das gleichmäſsige Verhalten aller untersuchten Metalle und der Einfluſs der Stromdichtigkeit. Auch die Annahme, daſs die Teilnahme der

Gasbelegung der Elektroden bei steigender Wechselzahl prozentual immer stärker ins Gewicht fällt, ist wenig plausibel, so daſs die Erklärung der Vorgänge durch eine endliche Geschwindigkeit der Ionenrkk. die wahrscheinlichste bleibt. (Z. f. physik. Ch. **46**. 213—43. [Ende Juli 1903.] Phys.-Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) W. A. Roth-Berlin.

Arthur A. Noyes und **William D. Cooligde**, *Die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen. I. Abhandlung. Beschreibung des Apparats. Ergebnisse mit Natrium- und Kaliumchlorid bis 306°.* Der App. ist eine aus weichem Stahl gefertigte Bombe von ca. 120 ccm Inhalt, die innen durchweg mit 0,4 mm dickem Pt-Blech ausgekleidet ist. Das Pt-Blech bedeckt einen Teil des horizontalen Randes, in den eine ringförmige Vertiefung eingeschnitten ist. In diese wird mittels einer kräftigen Schraubenmutter von dem ebenfalls innen verplatinierten Ω-förmigen Deckel ein ringförmiger Golddraht gepreſst, der als Dichtung dient. In den Deckel ist eine Pt-Röhre eingelassen, in die ein Hahn verschraubt ist, der zugleich als Ventil dient. Durch den geöffneten Hahn kann die Bombe ausgepumpt und die Lsg. durch Auskochen von der gel. Luft befreit werden. In der Bombe befinden sich drei Elektroden: 1. Die innere Pt-Bekleidung, 2. im unteren Teil der Bombe eine durch einen Quarzbecher hindurchgeführte platinierte Stahlelektrode, die durch einen Dichtungsring aus Glimmer, einen Luftraum und jenen Quarzbecher isoliert ist, 3. im Inneren des Ω-förmigen Deckels eine Elektrode aus dickem Pt-Draht. Die Isolation besteht auch hier aus Glimmer, Luft und Quarz. Die Dichtung wird durch Goldplatten bewirkt. Die dritte Elektrode, gegen die Bekleidung der Bombe geschaltet, dient dazu, die Höhe der Füllung und somit das spezifische Volumen der Lsg. zu messen. Zur eigentlichen Messung der Leitfähigkeit (nach der üblichen Methode) dient Elektrode 1. und 2. Durch Vergleich des mit 1., 2. und 1., 3. erhaltenen Widerstandes läſst sich das Volumen der Lsg. berechnen. Die Lsgg. kommen nur mit unangreifbaren Stoffen in Berührung (Pt, Au, Quarz). Die Messungen werden bei 26° (Xylolbad), 140° (Xyloldampf), 218° (Naphtalindampf), 281° (α-Bromnaphtalin) u. 306° (Benzophenon) ausgeführt. Beim Aufsteigen zur höchsten u. Wiederabsteigen zur tiefsten Temperatur werden bis auf 0,1—0,2% dieselben Werte gefunden.

Die Herst., Einrichtung und Handhabung der Bombe werden auf das eingehendste beschrieben. Die Fehlerquellen, die sehr zahlreich sind, werden ausführlich diskutiert. Die Vff. schätzen die Unsicherheit auf $^1/_4$%. Der Einfluſs der systematischen Fehler auf das spezifische Volumen ist klein; die Widerstandskapazität der Bombe ändert sich mit der Temperatur recht erheblich. Das (stets abgezogene) Leitvermögen des W. betrug bei Zimmertemperatur $< 1 \times 10^{-6}$. Bei 306° und der gröſsten Verdünnung (0,0005 n.) beträgt die Korrektur fast 2%.

	Spezifische Volumina ($v_4 = 1$)			v_4	v_{26}	v_{100}
	v_{218}	v_{281}	v_{306}			
0,002-n. NaCl	1,1863	1,3357	1,4343	1,0000	1,0032	1,0803
0,01-n. NaCl	—	—	1,4337	0,9996	—	—
0,1-n. NaCl	1,1862	1,3278	1,4207	0,9958	—	—
0,01-n. KCl	—	—	1,4338	0,9995	—	—
0,1-n. KCl	—	—	1,4232	0,9954	—	—

Die Vff. schätzen die Unsicherheit obiger Werte auf $< 0{,}3$%. Die 0,1-n. Salzlsgg. dehnen sich bei hohen Temperaturen weniger aus als reines W. Beträgt das Leitvermögen des W. bei 26° 1, so ist es bei 140° 4,2, bei 218° 7,3, bei 281° 8,7.

Temperatur	NaCl		KCl		Verhältnis
	Normalität	Molekulares Leitvermögen	Normalität	Molekulares Leitvermögen	
18°	0	(110,3)	0	(131,4)	1,19
	0,0005	107,18	0,0005	128,11	
	0,002	105,55	0,002	126,31	
	0,01	101,95	0,01	122,43	
	0,1	92,02	0,1	112,03	
140°	0	(512)	0	(572)	1,13
	0,000463	494,1	—	—	
	0,00185	482,7	0,00185	538,2	
	0,00926	463,1	—	—	
	0,0952	405,2	0,093	449,1	
218°	0	(782)	0	(845)	1,08
	0,000421	749,9	—	—	
	0,00169	728,9	0,00169	788,3	
	0,00844	690,9	—	—	
	0,0868	585,8	0,0845	634,6	
281°	0	(984)	0	(1041)	1,06
	0,000374	933,8	—	—	
	0,00149	902,3	0,00150	956,9	
	0,00749	837,3	—	—	
	0,0774	677,1	0,0745	731,4	
306°	0	(1078)	0	(1125)	1,04
	0,000348	1011,5	0,000349	1057,7	
	0,00139	974,0	0,00139	1022,3	
	0,00696	901,1	0,00699	943,1	
	0,0705	692,0	0,0705	731,2	

Die Werte bei 18° stammen von KOHLRAUSCH u. MALTBY (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 665; C. **99**. II. 466).

Von allen Interpolationsformeln (KOHLRAUSCH, BARMWATER, RUDOLPHI, VAN'T HOFF) gibt die von KOHLRAUSCH: $\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\sqrt[3]{C}} = K$ bei allen Temperaturen die Beobachtungen am besten wieder, nächst dieser die von BARMWATER: $\left(\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\sqrt[3]{\Lambda C}} = K\right)$, die aber bei 306° versagt. Für die verdünntesten von KOHLRAUSCH und MALTBY untersuchten Lsgg. reicht die einfache Formel nicht aus. Bei diesen Lsgg. ist die Korrektur für das Leitvermögen des W. 7—10%! Führt man eine dritte Konstante n in die Formel ein (STORCH, BANCROFT): $\frac{\Lambda_0-\Lambda}{\Lambda^n C^{n-1}} = K$, so muſs man n nicht nur von Salz zu Salz, sondern auch mit der Temperatur variabel setzen; für NaCl ist n z. B. bei 18° 1,5 (VAN'T HOFF), für 306° 1,6, während das Massenwirkungsgesetz 2 verlangt. Die in der Tabelle eingeklammerten Werte für Λ_0 sind nach der einfachen KOHLRAUSCHschen Formel berechnet. Die Beweglichkeiten der Ionen nähern sich mit steigender Temperatur. Λ_0 ist fast eine lineare Funktion der Temperatur, die konzentrierteste Lsg. hat bei ca. 280° ein Maximum des Leitvermögens. Der auf das maximale Leitvermögen bei 18° bezogene Temperatur-

koeffizient ist zwischen 18° und 218° für NaCl 3,05%, für KCl 2,74% (bei tieferen Temperaturen 2,2—2,6%).

	Dissociationsgrad $\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)$					
	Normalität	18°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0,0005	97,3	96,6	95,8	94,3	93,2
	0,002	95,7	94,5	93,0	91,0	89,1
	0,01	92,5	90,3	87,9	84,5	81,4
	0,1	83,4	79,0	74,0	66,8	59,8
KCl	0,0005	97,5	—	—	—	93,4
	0,002	96,1	94,1	92,7	91,3	89,5
	0,01	93,2	—	—	—	82,0
	0,1	85,2	78,3	73,3	67,2	61,0

Bei der kritischen Temperatur des W. muſs der Dissociationsgrad der Salze sehr klein sein.

Das Leitvermögen des Dampfes über einer 0,1-n. KCl-Lsg. ist selbst bei 306° nicht zu messen ($< {}^1/_{200\,000}$ der Lsg.). (Z. f. physik. Ch. **46**. 323—78. [Sept. 1903.] Research Lab. of phys. Chem. Mass. Inst. Technol. Boston.) W. A. Roth-Berlin.

R. K. Mc Clung, *Einfluſs der Temperatur auf die durch Röntgenstrahlen bewirkte Ionisierung von Gasen.* Vf. beschreibt die Verss. näher, die zu dem schon früher veröffentlichten Resultat (s. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. III. 191; C. **1903**. II. 1359) geführt haben, und gibt der Vermutung Ausdruck, daſs das entgegengesetzte Ergebnis Perrins auf einer zu geringen Empfindlichkeit seines App. beruht. (Philos. Mag. [6] **7**. 81—95. 1/2. [5/11. 1903]. Cambridge. Cavendish Lab.) Mittasch.

H. Hesehus, *Über den Einfluſs der Deformation eines Körpers auf seine Fähigkeit, sich beim Reiben zu elektrisieren.* Als Schluſsfolgerung seiner Unterss. über obige Materie (Literatur vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1902**) kommt Vf. zu dem Gesetz: „Beim Kontakt oder Reiben zweier Körper von gleicher chemischen Zus. elektrisiert sich derjenige positiv, dessen Oberflächendichte die gröſsere ist.“ Die Änderung der Oberflächendichte wurde durch Biegen, Druck und Dehnung erzeugt. Der Effekt ist am gröſsten bei Ebonit, am geringsten beim Aluminium. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. Teil. 575—80. 5/10. [24/3.] 1903. St. Petersburg.) Dauge.

Augustin Charpentier, *Physiologische Wirkungen der n-Strahlen.* (Forts. von S. 563). Im Anschluſs an die Beobachtung Blondlots über die Wirkung der n-Strahlen auf das Auge werden andere Beispiele physiologischer Einw., insbesondere auf das Nervensystem aufgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 270—72. [1/2.*].) Mittasch.

Edouard Meyer, *Aussendung von n-Strahlen durch Pflanzen.* (Forts. von S. 492). Es werden Verss. beschrieben, wonach Pflanzen und keimende Samen, die lange im Dunkeln gehalten worden waren, n-Strahlen aussenden, selbst wenn eine Aufsaugung und Wiedergabe äuſserer n-Strahlen ausgeschlossen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 272—73. [1/2.*].) Mittasch.

E. Weintraub, *Lichtbogen in Metalldämpfen.* Die Unters. betrifft im wesentlichen das Verhalten des Lichtbogens zwischen Hg-Elektroden in stark evakuierten Lampen, die in verschiedenster Form konstruiert wurden und im Original durch

eine Anzahl Figuren veranschaulicht sind. Die Zündung eines längeren Hg-Bogens erfolgt nach den bisherigen Methoden nur schwierig und unzuverlässig, läfst sich aber leicht bewerkstelligen, wenn man — bei einem Gleichstrom von 100—200 Volt Spannung — in der Nähe der Kathode eine Hilfselektrode (Kathode oder Anode) anbringt, welche jene Kathode aktiviert. Betreffs der einzelnen Vorrichtungen, durch die man diesen Zweck erreichen kann, sei auf das Original verwiesen; eine derselben besteht darin, dafs man der durch Eisen oder Graphit gebildeten Anode eine Hg-Kathode gegenüberstellt, in deren Nähe sich die Hilfskathode (auch Hg) befindet. Durch elektromagnetisch erfolgende Hebung eines Eisenkernes läfst sich in einem gegebenen Augenblick die dünne Schicht Hg, welche beide Kathoden verbindet, beseitigen; bei der Trennung der Kathoden entsteht ein kleiner Lichtbogen, der auf den Hg-Dampf im Inneren ionisierend wirkt u. dadurch die Hauptkathode aktiv macht, so dafs bei gutem Vakuum fast augenblicklich der Hauptlichtbogen nach der Anode überspringt, die je nach der Spannung sich in kleinerer oder gröfserer Entfernung befinden kann. Die Anode kann nicht durch eine Hilfselektrode aktiviert werden, woraus folgt, dafs die primäre Ionisation von der Kathode ausgeht.

Die Zündung gelingt in dieser Weise jedoch nur bei einem sehr guten Vakuum; übersteigt der Druck fremder Gase (Luft, H, O) 0,01 mm, so ist die Wirkung der Hilfskathode keine augenblickliche. Um in diesem Falle die Verbreitung der Ionisation zu beschleunigen, kann man einen dünnen Kohlenfaden anbringen, der von der Anode bis nahe zur Hg-Kathode reicht; der Hauptbogen springt in diesem Falle zunächst nach dem Kohlefaden über; breitet sich aber rasch bis zur eigentlichen Anode aus, worauf der Faden keine Rolle mehr spielt. — In einer Reihe Verss. wurden die Eigenschaften des Hg-Bogens näher erforscht und bestätigt, dafs sowohl primäre Ionisation wie mechanische Desintegration lediglich an der Kathode stattfindet; die Anode nimmt den Strom ohne vorherige Erregung auf. — Verss. mit reinen Alkalimetallen, sowie mit Amalgamen zeigten völlige Analogie mit den Hg-Verss. — Hit Hilfe besonderer Vorrichtungen kann man auch Wechselstrom für die Speisung der Hg-Lampen verwenden; dieselben bilden dann sehr gut funktionierende Gleichrichter. (Philos. Mag. [6] **7**. 95—124. 1/2. [17/7. 1903.] Schenectady. Lab. of General Electric Co.) MITTASCH.

S. J. Allen, *Radioaktivität der Atmosphäre.* (Vergl. Philos. Mag. [6] **24**. 704; C. **1903**. I. 121). Untersucht wurde die Radioaktivität atmosphärischer Luft, die aus einem geschlossenen Raume stammte u. darum einen konstanten Betrag lieferte. Ein negativ geladener Draht nimmt von dieser Atmosphäre induzierte Aktivität auf, deren Wert nach der bekannten Exponentialformel in gleicher Weise zunimmt, wie die induzierte Aktivität sonst abklingt. Wird die Radioaktivität auf andere Stoffe, wie Leder und Filz, übertragen, so erhält man wenigstens qualitativ dieselben Erscheinungen. Die von frisch gefallenem Schnee nach dem Verdampfen erhaltene Radioaktivität fällt in 30—32 Minuten auf den halben Wert. In weiteren Verss. wurde die Absorption der erregten Aktivität in festen Körpern und Gasen untersucht. Die Beobachtungen zeigen, dafs die Radioaktivität der Luft sich in vieler Hinsicht ebenso wie die von Th und Ra verhält; sie enthält wie jene leicht absorbierbare α- und eine mehr durchdringende β-Strahlung, ist aber von sehr komplizierter Natur. Die Radioaktivität von Schnee u. Regen stammt von irgend welchen radioaktiven Stoffen der Luft. (Philos. Mag. [6] **7**. 140—50. 1/2. [Aug. 1903]. Mc GILL Univ., Mc DONALD Physics Building.) MITTASCH.

C. Gutton, *Einwirkung eines magnetischen Feldes auf die Lumineszenz.* Vf. hat gefunden, dafs stets, wenn phosphoreszierendes CaS in ein ungleichförmiges

magnetisches Feld gebracht wird, die Lumineszenz stärker sichtbar wird; auch hat das magnetische Feld in gleicher Weise wie die u-Strahlen eine Erhöhung der Schärfe des Sehens zur Folge. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 268—70. [1/2.*].) MITTASCH.

E. Hagen u. **H. Rubens**, *Beziehungen zwischen den optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle.* (Vergl. Physikalische Ztschr. **4**. 727; C. **1903**. II. 1360). Die Vff. geben eine ausführliche Darst. ihrer, die Gültigkeit der MAXWELLschen Theorie bestätigenden Forschungen. Ähnliche Beziehungen, wie sie die MAXWELLsche Theorie für die Diathermanie der Metalle voraussehen läfst, müssen auch hinsichtlich der Reflexion oder des Emissionsvermögens der Metalle bestehen. Der 1. Teil der Arbeit betrifft die Unters., welche die Intensität der in die Metalle eindringenden Strahlung (I) aus dem Reflexionsvermögen, der 2. diejenige, welche sie aus dem Emissionsvermögen der Metalle zu berechnen erlaubt. Es ergibt sich allgemein, dafs für lange Wellen, wo die Eigenschwingungen der Molekeln nicht mehr in Betracht kommen, die Intensität $I = 100 - R$ (Reflexionsvermögen) umgekehrt proportional der Wurzel aus der elektrischen Leitfähigkeit und der Wurzel aus der Wellenlänge der Strahlung ist; besonders gut ist die Übereinstimmung bei sehr langen Wellen (25 μ). Ein Einfluſs der magnetischen Eigenschaften von Fe und Ni äufsert sich nicht. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 185—214. Febr.) MITTASCH.

E. Rothé, *Polarisation der Elektroden.* Die Arbeit betrifft die Äufserungsweise der Polarisation unter verschiedenen Bedingungen, sowie die theoretische Auffassung derselben seitens verschiedener Forscher. Nacheinander werden die Kondensatortheorie, die thermodynamische und die elektrochemische Theorie erörtert. Vf. stellt sich auf den Standpunkt, dafs bei der Polarisation eine grofse Zahl von Erscheinungen zusammenwirken, insbesondere die B. einer Ionendoppelschicht und die B. sekundärer chemischer Verbb., die ohne Stromdurchgang zu zerfallen streben. Besonders wichtig sind die chemischen Rkk., die schon vor dem Auftreten sichtbarer Elektrolyse an den Elektroden erfolgen. Wertvolle Aufschlüsse verspricht die (bisher ziemlich vernachlässigte) Unters. der veränderlichen Polarisation oder des dem konstanten Strome vorausgehenden variablen Stromes. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 215—88. Febr.) MITTASCH.

N. Georgiewsky, *Bestimmung der inneren Wärmeleitungskoeffizienten einiger schlechten Wärmeleiter.* Die Unters. bringt Beitst. der inneren Wärmeleitungskoeffizienten von Konstruktionsmaterialien nach der Methode von LESS u. CHORLTON (Philos. Mag. [5] **41**. 495), jedoch in vereinfachter und modifizierter Form. Untersucht wurden bei verschiedenen Temperaturen Ton-, Schlacken- und Glasziegel, Zemente, Betons, Glas, Papier, Korkmasse, vulkanisierte Fiber, Horn, Holz, Filz u. a. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. Teil. 609—16. 3/1. 1904. [Aug. 1903.] St. Petersburg. Phys. Lab. des Technolog. Inst.) DAUGE.

Anorganische Chemie.

P. J. Kirkby, *Durchgang von Elektrizität durch eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff bei niederen Drucken.* Untersucht wurde die Einw. schwacher Ströme auf trocknes Knallgasgemisch von nicht über 7 mm Druck, die B. des W. wurde manometrisch gemessen. Ohne elektrischen Funken, bei bloſser stiller Entladung (ermöglicht durch Bestrahlung des Inneren mit ultraviolettem Licht) wurde keine B. von W. beobachtet, dagegen bei Glimmentladung. In Tabellen werden die beobachteten Druckabnahmen bei bestimmten Anfangsdrucken u. Stromstärken

zusammengestellt u. hieran Betrachtungen über die Ionisierung des Gemisches geknüpft. Die Beobachtungen führen zu dem Schlusse, daſs die B. von W. bedingt ist durch den Zusammenstoſs von neutralen Molekeln u. Ionen der Gase; die einfachste Hypothese ist die, daſs die Ionen durch Zusammenstoſs mit den neutralen Molekeln des O_2 dieselben in ungeladene Atome spalten und diese sich mit den neutralen H_2-Molekeln verbinden. (Philos. Mag. [6] **7**. 223—32. 1/2.) MITTASCH.

E. Hopius, *Über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Selens von der Intensität der Beleuchtung.* Auf Grund seiner Verss. spricht Vf. den Satz aus, daſs die Zunahme der Leitfähigkeit des Selens der Kubikwurzel der Lichtintensität direkt proportional ist. Das zu den Verss. benutzte Selenpräparat stammt von MAX KOHL, Chemnitz, und zeigt keine sogenannten Ermüdungserscheinungen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. Teil. 581—83. 17/11. [Mai] 1903. Moskau. Phys. Univ.-Lab.) DAUGE.

H. Hesehus, *Über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Selens von der Belichtung. (In Anlaſs der Versuche von E. Hopius.)* Zur Unters. von HOPIUS (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf., daſs von ihm eine allgemeine, theoretisch abgeleitete Formel über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Selens von der Belichtung schon 1883 (im Journ. russ. phys.-chem. Ges. und im Repertorium der Physik von EXNER) aufgestellt worden ist, welche durch seine eigenen damaligen und die jetzigen Verss. von HOPIUS bestätigt wird. An der Hand des Zahlenmaterials von HOPIUS widerlegt Vf. jedoch die von jenem ausgesprochene einfache Gesetzmäſsigkeit. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. Teil. 661—63. 5/2.) DAUGE.

André Brochet, *Elektrolyse der Chlorsäure und der Chlorate.* (Forts. von C. **1903**. I. 433; vgl. auch BURROWS, S. 74, u. BANCROFT, Transactions of the Americ. electrochem. Soc. **1**. 65). Vf. studierte die Einw. von Kupfer auf Chlorsäure und Kupferchlorat mit und ohne Zuhilfenahme der Elektrolyse und fand, daſs die Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse der Chlorate unter Verwendung einer Kupferanode auftreten, einfach auf eine Auflösung des Cu in Form von Cuprosalz und nachherige Oxydation des letzteren zurückzuführen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 200—3. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

Ed. Defacqz, *Über die Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide der Erdalkalimetalle.* (Vgl. S. 428.) Bariumfluochlorid, $BaF_2 \cdot BaCl_2$, durch etwa zweistündiges Erhitzen von 10 Tln. MnF_2 mit 40 Tln. $BaCl_2$ auf 1000° und Auslaugen der zerkleinerten Reaktionsm. mit k. W. u. 95%ig. A. Aus farblosen, durchscheinenden Blättchen bestehendes Kristallpulver, D^{18}. 4,51, beständig gegen sd. 95%ig. A., wird durch k. W. sehr langsam, durch sd. W. rasch zers. Konz. HCl und HNO_3 lösen das Fluochlorid, verd. Essigsäure, HCl u. HNO_3 zers. es, ebenso konz. H_2SO_4. Gegen schm. $MnCl_2$ ist das Fluochlorid beständig, durch schm. $BaCl_2$ wird es unter B. von BaF_2 zers. Das Bariumfluobromid, $BaF_2 \cdot BaBr_2$, D. 4,96, u. das Bariumfluojodid, $BaF_2 \cdot BaJ_2$, D. 5,21, gleichen in Bezug auf B. und Eigenschaften dem Fluochlorid, werden indessen durch W. leichter zers. als letzteres. — Es entstehen also Erdalkalifluoride, wenn man das Manganfluorür mit einem groſsen Überschuſs an Erdalkalichlorid, -bromid oder -jodid erhitzt, es bilden sich dagegen Erdalkalifluochloride, -bromide und -jodide, wenn man das der Rk.:

$$MnF_2 + 2XY_2 = XF_2 \cdot XY_2 + MnY_2 \quad (X = Ca, Ba, Sr;\ Y = Cl, Br, J)$$

entsprechende Mengenverhältnis zur Anwendung bringt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 197—200. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

O. Schairer, *Über die Bildung von Arseniaten aus arseniger Säure und Metallsuperoxyden.* Arsenigsaures Na läßt sich bequem durch Na_2O_2 in Orthoarseniat überführen. Vf. versetzte eine kalt gesättigte Lsg. von As_2O_3 unter Eiskühlung mit Na_2O_2 und erwärmte allmählich. Bleiarseniat erhält man durch Erhitzen von PbO_2 und As_2O_3 in einem bedeckten Tiegel zum Glühen. Die mit W. von übergebliebenem As_2O_3 befreite M. enthält $Pb_3As_2O_8$ in Form einer gelblichweißen kristallinischen M., aber möglicherweise auch etwas Pyroarseniat. Durch Erhitzen von As_2O_3 u. BaO_2 bildet sich $Ba_3As_2O_8$ neben etwas Pyroarseniat. Beim Erhitzen der Superoxyde von Ca, Sr und Mn mit As_2O_3 bilden sich gleichfalls Arseniate. Die Rk. verläuft jedoch nicht glatt, es bleibt stets viel Superoxyd unoxydiert, und die Prodd. haben keine konstante Zus. (Chem.-Ztg. **28**. 15. 6/1. Stuttgart. Chem.-technol. Lab. d. Techn. Hochsch.) WOY.

G. Tammann, *Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes beim Glaubersalz vom Druck.* Die Schmelzkurven müssen ein Maximum in dem Punkt erreichen, in dem auf den Schmelzkurven die Volumenveränderung beim Schmelzen durch den Nullwert geht. Während dieser maximale F. bei den meisten Körpern bei unerreichbaren Drucken liegt, entspricht er für Glaubersalz nur einem Druck von etwa 700 kg pro qcm (?).

Beim Glaubersalz erhöht dieselbe Druckzunahme die Temperatur viel mehr, wenn nur Kristalle oder nur Schmelze vorliegt, als wenn ein Gemenge beider gepreßt wird. Im letzteren Fall muß zur schnellen Einstellung der Gleichgewichtstemperatur die Schmelze eine große Menge fein verteiltes Anhydrid enthalten. Vf. mißt die Schmelztemperatur mit Thermoelementen, deren eine Lötstelle in dem Druckapparat, deren andere in einer unter gewöhnlichem Druck stehenden Schmelze steckt. Die Temperaturdruckkurve zeigt — mit zwei verschiedenen Metallkombinationen gemessen — quantitativ den theoretischen Verlauf: ein flaches Maximum bei ca. 700 Atmosphären Druck und rascheres Abfallen bei weiterer Drucksteigerung. Quantitativ liegt sie ein wenig höher als die nach der CLAPEYRON-CLAUSIUSschen Formel berechnete, wahrscheinlich weil die Zahl für die Volumenänderung beim Schm. unter Atmosphärendruck mit einem kleinen Fehler behaftet ist. — Die Verhältnisse liegen für andere Substanzen analog, nur in weit höheren Druckgebieten. Existieren die Druckmaxima für alle Körper, so kann bei hohen Drucken nur der isotrope (flüssige oder amorphe) Zustand stabil sein. (Z. f. physik. Ch. **46**. 818—26. Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) W. A. ROTH-Berlin.

James Dewar und **Humphrey Owen Jones**, *Die chemischen Reaktionen des Nickelcarbonyls. Teil I. Reaktionen mit den Halogenen und anderen organischen Substanzen.* Nachdem das Studium der physikalischen Eigenschaften des *Nickelcarbonyls* (Proc. Royal Soc. London **71**. 427; C. **1903**. I. 1250) ergeben hatte, daß dasselbe beim Erhitzen unter Druck verhältnismäßig beständig ist, wurde sein chemisches Verhalten, insbesondere vom thermochemischen Standpunkt aus, untersucht, um seine Konstitution zu erforschen und festzustellen, ob es sich als synthetisches Agens verwenden lasse. — Durch Lsgg. von Cl, Br, J, Cyan und S in organischen Lösungsmitteln wird Nickelcarbonyl unter B. von CO und einer Ni-Verb. vollständig zers.; in keinem Fall war eine Verb. des CO mit dem Halogen oder einem anderen Reagens zu beobachten, auch dann nicht, wenn letztere in erheblichem Überschuß zugegen waren. — Der von MITTASCH für die Bildungswärme des Nickelcarbonyls (52,2 Kal.) ermittelte Wert u. die THOMSENschen Werte für Ni-Verbb. ließen erwarten, daß Cl und Br dasselbe leicht zersetzen würden, nicht aber J, Cyan und Schwefel. Bei Anwendung von J scheint die zum Zustandekommen der Rk. erforderliche Hitze durch die B. von Molekularkomplexen

des Ni-Jodids und des Lösungsmittels (z. B. Ä. u. Chlf.) hervorgebracht zu werden, im Fall des S durch die B. eines höheren Sulfids, wahrscheinlich Ni_2S_3. Flüssiges Cl u. Br zers. festes Nickelcarbonyl, festes J ist dagegen ohne Einw. auf flüssiges Nickelcarbonyl. — Mono- und Trichlorjod und Jodcyan reagieren in CCl_4-Lsg. mit Nickelcarbonyl in zwei bestimmten Stadien; zunächst wird Jod frei gemacht, und dies zers. dann eine weitere Menge Nickelcarbonyl. — HJ reagiert leicht mit Nickelcarbonyl, HBr u. HCl greifen es nicht an. H_2S reagiert sehr langsam und liefert NiS, H u. CO. SO_2 zers. Nickelcarbonyl gleichfalls langsam und liefert $NiSO_4$, H und Kohlenoxyd. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 5. 30/1. [20/1.*].) HENLE.

N. Georgiewsky, *Über die Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit von erhitzten und elektrisierten Stoffen unter Einwirkung von Radium.* Ein Stoff, im gegebenen Falle *Quecksilber*, ändert seine Abkühlungsgeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen in Wasserstoff, Leuchtgas, Luft und Kohlensäure weder unter dem Einfluſs von Radiumstrahlen, noch ohne diese, falls er elektrisiert wird. Beim Zusammentreffen dieser beiden Faktoren wird die Abkühlungsgeschwindigkeit jedoch vergröſsert. Negative Ladung des untersuchten Stoffes vergröſsert die Abkühlungsgeschwindigkeit mehr als positive, ebenso ist die gleichzeitige Einw. der α-, β- und γ-Strahlen des Radiums gröſser als diejenige der β- und γ-Strahlen allein. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. Phys. Teil. 553—64. 5/10. 1903. St. Petersburg. Phys. Lab. des Technolog. Inst.) DAUGE.

E. Rutherford u. **H. T. Barnes**, *Wärmewirkung der Radiumemanation.* Nach P. CURIE ist die Wärmewirkung eines frischen Ra-Präparats nicht konstant, sondern steigt allmählich bis zu einem Maximum, das in ca. einem Monat erreicht wird und dann längere Zeit bestehen bleibt. Die Unters. des Vfs. befaſst sich hauptsächlich damit, die zeitliche Änderung der Wärmeentw. und ihren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen zu erforschen. Mit Hilfe eines Differentialluftkalorimeters wurde eine Wärmeentw. von etwas über 100 g-Kal. pro 1 Stde. u. 1 g Ra gefunden, in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Forscher. Vertreibt man die Emanation eines Ra-Präparats durch Erhitzen, verdichtet dieselbe durch fl. Luft und untersucht hierauf einerseits die Wärmeentw. des deemanierten Ra,

Aktive Prodd.	Natur der Strahlung	%-Gehalt der Gesamtaktivität		%-Gehalt der Gesamtwärmeentw.
Ra selbst	α-Strahlen	25		25
↓				
Emanation	α-Strahlen	18	33	41
↓				
Emanation X	α-Strahlen	15		
↓				
2. Umwandlung	keine α-Strahlen	0	42	34
↓				
3. Umwandlung	α-, β- u. γ-Strahlen	42		

andererseits die der Emanation selbst, so ergeben sich völlig komplementäre Zeitkurven. Die Wärmewirkung des Ra ist infolge der Entfernung der Emanation bedeutend geringer geworden, nimmt aber nach Passierung eines Minimums (von ca. 30% der ursprünglichen) in derselben Weise mehrere Tage zu, wie die der isolierten Emanation langsam abnimmt. Aus den Versuchen geht hervor, daſs ca. 75% der Wärmewirkung des Ra der dauernd gebildeten Emanation und ihren

Zerfallsprodd. zuzuschreiben ist, und zwar ist die Wärmewirkung proportional der Aktivität, wenn diese an der α-Strahlung gemessen wird, nicht aber der Aussendung der β- und γ-Strahlen. Die nach der Entfernung der Emanation noch einige Zeit anhaltende Abnahme der Wärmewirkung steht im Einklange mit dem raschen Abklingen der Aktivität. Die Gesamtwärmewirkung eines Ra-Präparats kommt wie die obige Tabelle zeigt zu stande.

Die zeitliche Veränderung der Wärmewirkung aller radioaktiven Prodd. ist dieselbe wie die zeitliche Änderung ihrer Aktivität, die Wärmeentw. ist also eine Begleiterscheinung der successiven Umwandlungen des Ra. Der Betrag der pro Stunde von 1 ccm Emanationgas entwickelten Wärme liegt zwischen $1{,}25 \cdot 10^6$ und $1{,}25 \cdot 10^6$ Kal. (Philos. Mag. [6] **7**. 202—19. 1/2. 1904. [22/12. 1903.] Montreal. Mc Gill Univ. MITTASCH.

Lord Kelvin, *Natur der Emanationen des Radiums*. Vf. führt aus, dafs seine Elektroätherhypothese die verschiedene Durchdringungsfähigkeit der drei Strahlungsarten und ihre ionisierende Wirkung erklärt. Die enorme Radioaktivität des Ra im Vergleich mit anderen Stoffen ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dafs ein Ra-Atom eine grofse Anzahl Elektronen enthält. Die Wärmeentw. des Ra rührt vermutlich von einer Umwandlung der Lichtwellenenergie in thermische Energie her. (Philos. Mag. [6] **7**. 220—22. 1/2.) MITTASCH.

K. A. Hofmann und **V. Wölfl**, *Lichtempfindliche Bleisalslösungen*. Mit *Na-Thiosulfat* versetzte Lagg. von *Bleichlorid*, *-bromid*, *-jodid* und *-rhodanid* scheiden in diffusem Licht, sowie im Dunkeln Bleisulfid, im direkten Licht dagegen rote *Halogenbleipolysulfide* ab. — Mischt man 1 Tl. einer k. gesättigten, ca. 1%ig. $PbCl_2$-Lag. mit 1,5 Tln. einer 4%ig. Na-Thiosulfatlsg. und bringt die Fl. in den etwa $^1/_2$ cm weiten Zwischenraum zweier ineinander gestellter Bechergläser, von welchen das innere mit Eis gefüllt ist, so entsteht im direkten Sonnenlicht ein roter, mikrokristallinischer Nd. der Zus. $Pb_4S_3Cl_2$. Das Prod. entspricht in seinen Eigenschaften den aus sauren $PbCl_2$-Lagg. durch wenig H_2S fällbaren Ndd., enthält aber Polysulfidketten und stellt ein *Chlorbleipolysulfid*, $Cl \cdot Pb \cdot S_2 \cdot Pb \cdot S_2 \cdot Pb \cdot S_2 \cdot Pb \cdot Cl$, dar, das man auch durch allmählichen Zusatz sehr verd. NH_4-Polysulfidlsg. zu überschüssiger k. $PbCl_2$-Lag. gewinnen kann. — Beständiger und schöner gefärbt ist das analoge *Jodbleipolysulfid*, $Pb_3S_4J_2 = J \cdot Pb \cdot S_2 \cdot Pb \cdot S_2 \cdot Pb \cdot J$. Man erhält es durch Sättigen einer 10%ig. Na-Thiosulfatlsg. mit PbJ_2 u. Zufügen wss. Jodjodkaliumlsg. so lange, als das sich ausscheidende PbJ_2 noch wieder gel. wird. Scharlachroter, glänzender Nd. (u. Mkr. kupferrote, konzentrisch aneinander gereihte Blättchen); färbt sich bei 100° schwarz; bei stärkerem Erhitzen entweichen PJ_3 u. S, während PbS zurückbleibt; bildet sich auch beim Zutropfen von NH_4-Polysulfidlsg. zu einer bei 10° gesättigten wss. PbJ_2-Lsg. — Die Entstehung dieser Halogenbleipolysulfidverbb. wird durch Lichtstrahlen von kurzer Wellenlänge besonders begünstigt; wahrscheinlich bilden sich hierbei primär aus den Thiosulfat- oder Tetrathionatmolekülen freie Schwefelreste, die sich dann zu Polysulfidgruppen zusammenschliefsen. Zusätze sehr kleiner Mengen $KClO_3$ oder besser $FeCl_3$ beschleunigen die Rk. sichtlich, während Erhöhung der Temperatur lediglich zur Ausfällung von PbS führt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 249—52. 23/1. [11/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

P. Kholodny, *Über die Dichte des kolloidalen Silbers*. Vf. hat kolloidales Silber im wesentlichen nach Carey Lea dargestellt, indem er zu 140 ccm 40%ig. citronensauren Natriums, 90 ccm 30%ig. $FeSO_4$ und 25 ccm 10%ig. Na-Acetats 100 ccm 10%ig. Silbernitratlsg. fügte. Der Nd. wurde centrifugiert, in W. gelöst, mittels Na-Citrat gefällt und nochmals centrifugiert. Mit diesem blauen Nd. von

kolloidalem Ag lassen sich Lagg., welche bis zu 30% Ag enthalten, herstellen. Die Lagg. koagulieren selbst bei durch flüssige Luft erzeugten niedrigen Temperaturen nicht. Durch Natriumcitrat, Kalilauge und NaCl werden Ndd. von verschiedener Farbe und Zus. gefällt.

Zur Best. der D. wendet Vf. folgende Methode an: Die D. einer Lag. wird im Pyknometer bestimmt, hierauf das Ag durch eine Lag. von Schwefel in Schwefelkohlenstoff gefällt und die D. der silberfreien Lag. wiederum bestimmt. Die beschriebene Fällungsmethode ist die einzige, welche nur das Silber und nicht die anderen Beimengungen aus der Lag. fällt. Für den im Lösungsmittel gelösten CS_2 ist eine Korrektur anzubringen. Die D. des Silbers ergibt die gleichen Zahlen, wie sie für metallisches Ag gefunden sind, im Mittel 10,62.

In den Versuchsergebnissen, die auch noch mathematisch behandelt werden, findet die Ansicht Bestätigung, dafs in der Lag. gewöhnliches Silber in fein verteiltem Zustande sich befindet. Auf die Frage der kolloidalen Lagg. will Vf. nächstens zurückkommen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 585—601. 17/11. [14/6.] 1903. Kiew. Polytechnikum.) DAUGE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Farbenreaktionen der Molybdänsäure.* (Vgl. C. MATIGNON, S. 544.) Eine Molybdänsäurelsg. wird durch einige Tropfen einer Tannin-, Gallussäure- oder Pyrogallussäurelsg. je nach der Konzentration orangegelb bis kirschrot gefärbt. Die gröfste Empfindlichkeit (1 : 100000) wird in neutraler Lag. erzielt; die Intensität der Färbung ist nicht proportional dem Molybdänsäuregehalt. Die Färbung wird durch die Siedehitze nicht beeinflufst. Bei der Rk. entsteht kein Nd., gleichviel welche Konzentration die Tannin- oder Molybdatlsg. besitzt. Gelbholzextrakt und verschiedene andere Gerbstoffe reagieren wie das Tannin, Campecheholzextrakt erzeugt einen braunen Nd. Einige dieser Molybdänverbb. werden mit lebhaften Tönen durch Wolle u. Leder fixiert. — Eisen gibt, wenn es nicht in allzu grofsem Überschufs zugegen ist, in Ggw. von Mo mit Tannin keine Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 200. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

K. A. Hofmann u. **F. Höchtlen**, *Kristallisierte Polysulfide von Schwermetallen.* Das von den Vffn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3090; C. **1903**. II. 984) schon erwähnte *Goldammoniumpolysulfid*, $AuS_3 \cdot NH_4$, wird am besten durch Eintröpfeln 10%ig. wss. Goldchloridlsg. in eine gut durchgeschüttelte Lag. von gelbem Schwefelammonium erhalten, welche man durch Sättigen einer 25%ig. $(NH_4)_2S$-Lag. mit Schwefelblumen bei ca. 30° bereitet. Die sich tiefbraun färbende Fl. setzt bei mehrtägigem Stehen bei + 5° das Polysulfid in glänzenden, gelben Kriställchen (u. Mkr. flache rhombische Prismen von paralleler Auslöschung) ab. — Beim Sättigen einer absolut äther. Goldchloridlsg. mit H_2S scheidet sich dagegen ein brauner Nd. aus, der nach dem Waschen mit CS_2 und Ä. annähernd die Zus. eines *Aurisulfids*, Au_2S_3, besitzt. — Verss., analog ein *Platinisulfid* darzustellen, lieferten einen dunklen Nd., der die Formel PtS_2H_2 zu besitzen scheint. — 10%ig. Iridiumtrichloridlsg. gibt mit wss. Ammoniumpolysulfidlsg. nach mehrere Monate langem Stehen bei + 5° grofse, braune, oktaedrische Kristalle, die nach STEINMETZ dem tetragonalen System angehören und von beigemengten gelben Flocken und orangefarbenen Plättchen leicht mechanisch zu trennen sind. Die Verb. ist das *Iridiumammoniumtripentasulfid*, $Ir(S_5 \cdot NH_4)_3$. — Aus wss. Palladiumchlorürchlorkaliumlsg. wurde analog das *Palladiumammoniumdipentamonosulfid*, $PdS_{11}(NH_4)_2 + {}^1/_2H_2O$, gewonnen; zu Kugeln verwachsene, gelbrote Nädelchen. — Ein Vergleich dieses Polysulfids mit dem fast undurchsichtigen, rötlich bleigrauen Natriumsulfopalladat, PdS_2Na_2, zeigt, dafs die Steigerung der Anzahl der S-Atome im Molekül die Lichtabsorption vermindert und die Färbung aufhellt. — Mit Wismutchlorid reagiert das Ammoniumpolysulfid

in anderer Weise: In wss. Fll. erhält man ein Gemisch von Bi_2S_3 mit S, in A. dagegen glänzend schwarze, kurzprismatische Kristalle von der Zus. $[—S·Bi(S_2O_3NH_4)(S_4N_4)]_2$, also ein *Wismutammoniumpolysulfidthionat*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 245—49. 23/1. [11/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Organische Chemie.

Ernst von Meyer, *Zur Frage der Gewinnung von Alkohol aus Fäkalien*. Vf. hat in der Versuchsanstalt von DORNIG in Trachau bei Dresden einer Dest. von Fäces beigewohnt. Hierbei wurden auf 1 kg Fäces 224 l Gas entwickelt, in dem reichliche Mengen CO_2, H, CH_4, CO, schwere KW-stoffe und N enthalten waren. Vier in verschiedenen Zeiten entnommene Gasproben hatten 30,4—30,9—18,6—17,8% CO_2, 3,1—3,9—2,8—2,7% schwere KW-stoffe, 11,0—8,9—11,3—12,1% CO, 12,5—15,2—11,0—11,2% CH_4, 19,0—34,1—39,4—42,8% H, 24,0—7,0—16,9—13,4% N. Die Gase wurden wiederholt mit W. durchgeschüttelt, das W. abdestilliert und so ein Destillat erhalten, das alle leicht flüchtigen, aus den Fäkalgasen absorbierten Stoffe enthalten mußte. Dieses Destillat enthielt Äthylalkohol neben wenig Aceton und Pyridinbasen. Auf 1 kg Fäkalien wären 8,74% A. und 0,7% Aceton gebildet worden. Bei Kontrollverss. im Laboratorium wurde zwar dieselbe Gasausbeute, aber nur 0,56—1,3% A. erhalten. Bei anderen Verss. in der DORNIGschen Arbeitsstätte wurden wieder hohe Ausbeuten an A. erhalten, während bisher Laboratoriumsverss. stets Mißerfolge hatten. Vf. steht deshalb vorerst dem ganzen Verf. noch mißtrauisch gegenüber, bis einwandfreie Verss. in großem Maßstabe den gesicherten Nachweis liefern, daß gleichmäßig ein bestimmter Prozentsatz an A. aus Fäkalien erzeugt werden kann. (Chem.-Ztg. **28**. 11—12. 6/1.) WOY.

O. Mohr, *Fäkalspiritus*. E. v. MEYER und LOTTERMOSER (vgl. vorstehendes Ref.) äußerten, trotz anscheinend günstiger Resultate bei einigen Vorverss., schwerwiegende Bedenken gegen die Richtigkeit der Angaben von DORNIG u. PRAETORIUS über Ausbeuten von 7—8,74% Alkohol bei der Dest. der Fäces. Im Institut für Gärungsgewerbe wurden analoge Unterss. ausgeführt, wobei sich gezeigt hat, daß in 1 kg Fäkalien nur 3,8 ccm A. enthalten waren, also eine Menge, die für eine technische Gewinnung von Alkohol keinerlei Bedeutung hat. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **27**. 28—29. 28/1. Berlin. Techn.-wiss. Abteil. des Instituts für Gärungsgewerbe.) VOLLAND.

Louis Henry, *Über den Trichlorisopropylalkohol*, $CCl_3·CHOH·CH_3$. Der Trichlorisopropylalkohol, $CCl_3·CHOH·CH_3$, wurde durch Einw. von wasserfreiem Chloral auf eine äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid erhalten. Kristalle, F. 50—51°, Kp_{775}. 161,8°. Die 3 Trichloralkohole C_3, C_3 und C_4 zeigten folgende Regelmäßigkeit in den FF. und Kpp.: $CCl_3·CH_2OH$, F. 17°, Kp. 151°; $CCl_3·CHOH·CH_3$, F. 50°, Kp. 161°; $CCl_3·C(OH)(CH_3)_2$, F. 96°, Kp. 167°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 205—6. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Siliciumderivate. Darstellung von Alkylsiliciumchloriden*. (Vgl. KIPPING u. LLOYD, J. Chem. Soc. London **79**. 449; C. **1901**. I. 671. 999.) Läßt man *Siliciumtetrachlorid* auf eine äth. Lsg. von Mg-Äthyljodid einwirken, so erfolgt heftige Rk. und B. eines Gemisches von *Äthylsiliciumtrichlorid*, *Diäthylsiliciumdichlorid*, *Triäthylsiliciumchlorid* und *Tetraäthylsilicium*; die relativen Mengen der gebildeten Verbb. hängen ab von der Menge der verwandten Mg-Verb. Mit einer äth. Lsg. von Mg-Äthylbromid reagiert $SiCl_4$

gleichfalls sehr heftig; verwendet man äquimolekulare Mengen, so enthält das Prod. nur geringe Mengen der Di- und Triäthylderivate und besteht hauptsächlich aus Äthylsiliciumtrichlorid, welches durch fraktionierte Dest. isoliert werden kann. — Äthylsiliciumtrichlorid u. eine äth. Lsg. von Mg-Phenylbromid reagieren sehr leicht und liefern *Phenyläthylsiliciumdichlorid*, rauchende Fl. vom Kp. ca. 228—230°, die durch W. leicht zers. wird unter B. eines Öls, das anscheinend das *Silikoketon* $C_6H_5 \cdot SiO \cdot C_2H_5$ darstellt. — Phenyläthylsiliciumdichlorid und eine äth. Lsg. von Mg-Propylbromid reagieren beim Erwärmen unter B. von *Phenyläthylpropylsiliciumchlorid*, farblose Fl., Kp. ca. 240°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 15—16. 30/1. [20/1.*].) HENLE.

P. Pfeiffer u. **K. Schnurmann**, *Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Arylzinnverbindungen.* Vff. berichten über eine bequeme Methode zur Darst. von Alkyl- und Arylmetallverbb. aus den betreffenden Metallhalogeniden. Läfst man bei gewöhnlicher, höchstens Wasserbadtemperatur, GRIGNARDsches Reagens auf gewisse Metallhalogenide einwirken, so erfolgt Ersatz der Halogenatome durch Alkyl-, resp. Arylreste. Bisher wurde diese Rk. auf Zinn-, Antimon- und Bleisalze angewandt; **W. Dilthey** hat nach vorläufiger Mitteilung auch Monophenyl- u. Triphenylsiliciumverbb. erhalten. Zum Schlufs erwähnen Vff., dafs bei Einw. von Antimonpentachlorid auf Äthylmagnesiumjodid unter anderem *Triäthylantimonchlorid* entsteht [$SbCl_5 + 3C_2H_5MgJ = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + 3MgClJ$], welches als Jodid in Form langer, farbloser, prismatischer Nadeln von dem in der Literatur angegebenen F. 70,5° isoliert wurde.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Tetraäthylzinns*, das wie das Tetraphenylzinn bereits bekannt ist (vgl. COLLIE, Philos. Mag. **22**. 45; FRANKLAND, J. Chem. Soc. London **35**. 130; LIEBIGs Ann. **111**. 46; BUCKTON, LIEBIGs Ann. **109**. 225; **112**. 223; POLIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2917; C. **90**. I. 28), wurde zu einer äth. Bromäthyllsg. Magnesiumband u. hierauf allmählich Zinntetrabromid gegeben und die M. nach dem Kochen am Rückflufskühler mit W. u. HCl versetzt. Durch zweimaliges Fraktionieren der äth. Schicht resultiert reines Tetraäthylzinn, Kp. 175°. Wendet man weniger als die nach der Reaktionsgleichung berechnete doppelte Menge von Bromäthyl an, so erhält man aus der mittels K_2CO_3 getrockneten äth. Schicht aufser Tetraäthylzinn noch *Triäthylzinncarbonat*.

2. In ganz analoger Weise entsteht aus Brombenzol, Magnesiumband u. Zinntetrachlorid (bezw. Zinntetrabromid) beim Zerlegen der entstandenen M. mit W. und HCl *Tetraphenylzinn*, farblose, glänzende, prismatische Nadeln, F. 220° (aus Pyridin, nach POLIS F. 225°). Aufserdem liefsen sich noch etwas $Sn(C_6H_5)_4$ u. ein noch nicht näher untersuchter niedrig schm. Körper isolieren.

3. Das bisher unbekannte *Tribenzylzinnchlorid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SnCl$, erhält man aus einer äth., mit Eis abgekühlten Lsg. von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Cl$ durch tropfenweises Zugeben von Zinntetrachlorid. Nach Zusatz von W. und HCl zu dem Gemenge, Trocknen der äth. Schicht über Chlorcalcium und Abdest. des Ä. resultiert Tribenzylzinnchlorid; glänzende, weifse Nadeln, F. 127—130°; nicht unzers. destillierbar; sll. in Pyridin, Aceton, Ä., Bzl., Chlf. u. CS_2, wl. in leicht sd. Lg. und absol. A., unl. in W. — Kocht man das Chlorid in wss. Aufschlämmung mit NH_3 oder Soda, so bildet sich unter Chlorverlust ein aus Lg. gut kristallisierender Körper, der wohl $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3Sn \cdot OH$ ist. — Wird Zinnchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben und das Gemenge längere Zeit gekocht, so entstehen reichliche Mengen von *Dibenzyl*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 319—22. 6/2. [Januar.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

A. E. Tschitschibabin, *Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde.*

Ebenso wie GATTERMANN und MAFFEZZOLI (S. 273; vgl. auch BOUVEAULT, S. 257) hat der Vf. Aldehyde aus *Alkylmagnesiumsalzen* und *Ameisensäureester* synthetisiert. Verss. mit gewöhnlichem Ameisensäureester ergaben jedoch nur sehr geringe Mengen Aldehyd; weit bessere Resultate lieferte dagegen die Verwendung von *Orthoameisensäureester*, wobei man primär nach der Gleichung:

$$HC(OR)_3 + R' \cdot MgJ = R' \cdot CH(OR)_2 + RO \cdot MgJ$$

Acetale erhält. — Bringt man mol. Mengen Ester und Alkylmagnesiumverb. in Ä. zusammen und destilliert dann das Solvens ab, so tritt eine heftige Rk. ein. Das feste oder auch ölige Prod. lieferte beim Zerlegen mit angesäuertem W. das gesuchte Acetal als Öl, welches fraktioniert und dann mit verd. SS. verseift wurde. — So wurden aus Äthylmagnesiumjodid 25% der Theorie an *Acetacetal*, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, gewonnen. — Die homologe Verb. aus Propylmagnesiumjodid war, da die Kpp. des Acetals u. des Orthoameisensäureesters zu nahe bei einander liegen, durch Fraktionieren nicht rein zu erhalten; die Verseifung ergab 22% der Theorie an über die Bisulfitverb. gereinigtem *n-Butyraldehyd*, $C_3H_7 \cdot CHO$. Kp. 75°; D^0. 0,9103. — Isoamylmagnesiumbromid lieferte 80% der theoretischen Menge an *Isopropylacetaldehydacetal*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, vom Kp. 180—182°. — Die Ausbeute an *Benzaldehydacetal* (Kp. 220—222°) aus $C_6H_5 \cdot MgBr$ betrug 45% der Theorie. — Benzylmagnesiumchlorid gab 62% des theoretischen Betrages an *Phenylacetacetal*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$; Kp. 245—246°. — Aus p-Bromphenylmagnesiumbromid (aus p-Dibrombenzol und Mg) wurde der *p-Brombenzaldehyd*, F. 57°, zu 40% der Theorie erhalten. — Bromanisylmagnesiumbromid lieferte 15% *Bromanisaldehyd*. — Die Aldehyde aus Allylmagnesiumjodid und Menthylmagnesiumbromid sind noch nicht rein erhalten worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 186—88. 23/1. 1904. [19/12. 1903.] Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. Landwirtschaftl. Inst.) STELZNER.

H. Henriet, *Über die Gegenwart von Formaldehyd in der atmosphärischen Luft.* Im Verlauf seiner Unterss. über die atmosphärische Luft fand Vf. in letzterer neben Ameisensäure einen gasförmigen Körper, welcher FEHLINGsche Lsg. reduzierte und Jodstärke entfärbte und als *Formaldehyd* identifiziert wurde. Isoliert wurde dieser Formaldehyd aus dem durch Kondensation von Nebel erhaltenen W. Diese neutral reagierende wss. Fl. wurde auf etwa $^1/_{200}$ ihres Volumens eingedampft, wobei sie eine saure Rk. und eine dunkelorangegelbe Färbung annahm und $CaSO_4$ abschied, sodann filtriert und destilliert. Das Destillat enthielt Ameisensäure u. Formaldehyd. Das Auftreten der sauren Rk. während des Eindampfens des Kondensw. läßt sich durch die Einw. des Formaldehyds auf die Ammoniumsalze erklären; hierbei entstehen verschiedene N-haltige Basen, und die S. der Ammoniumsalze (Ameisensäure) wird zum Teil in Freiheit gesetzt. — Indem Vf. filtrierte Luft bei 250° über rotes HgO leitete u. vorher u. nachher den CO_2-Gehalt dieser Luft bestimmte, fand er, daß der Formaldehydgehalt derselben zwischen $^1/_{100\,000}$ und $^5/_{100\,000}$ schwankte und proportional der äußeren Temperatur war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 203—5. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

Henry Rondel Le Sueur, *Einwirkung der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren. Vorläufige Mitteilung.* Der durch Erhitzen von *α-Oxystearinsäure* zu gewinnende *Aldehyd* $C_{16}H_{33} \cdot CHO$ kristallisiert aus PAe. in Nadeln vom F. 36° u. aus A. in Nadeln, die 1 Mol. C_2H_6O enthalten u. bei 52° schm.; er bildet eine kristallinische Na-Disulfitverb. und liefert ein Oxim vom F. 89,5° und ein Semicarbazon vom F. 107—108°. Durch Oxydation des Aldehyds mit $KMnO_4$ erhält man eine *Säure* $C_{16}H_{33} \cdot CO_2H$, Nadeln aus PAe., F. 60—61°; ihr Ag-Salz, $AgC_{17}H_{33}O_2$, ist amorph. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 14. 30/1. [20/1.*].) HENLE.

W. König, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf Carbonsäuren.* Vf. hat festgestellt, daſs die B. sekundärer Amide durch Einw. von Nitrilen auf Carbonsäuren, die zuerst von GAUTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **67**. 1235; LIEBIGs Ann. **150**. 187) und später von COLBY und DODGE (Amer. Chem. J. **13**. 1—12) studiert worden ist, sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$R\cdot C{\equiv}N + HO{-}COR' = \underset{OH}{R\cdot C{=}N{-}COR'} \longrightarrow R\cdot CO\cdot NH{-}CO\cdot R'$$

und zwar um so leichter, je mehr negative Gruppen sowohl im Nitril als auch in der S. enthalten sind. Für sekundäre Amide wurde die symmetrische Struktur erwiesen. — Bei Einw. von Nitrilen auf o-substituierte aromatische SS. hat sich gezeigt, daſs Salicylsäure unter Umwandlung des Nitrils in das entsprechende Amid wasserabgebend wirkt; Anthranilsäure aber kondensierte sich mit einigen Nitrilen glatt zu Chinazolinderivaten u. zwar besonders rasch, wenn negative Substituenten sich in den angewandten Nitrilen befinden. — Um schlieſslich die GAUTIERsche Rk. auch auf Körper auszudehnen, bei denen sich Cyan- und Carboxylgruppen in demselben Molekül befinden, wurde versucht, aus Anthranilsäure und Bromcyan eine Phenylcyanamid-o-carbonsäure, $C_6H_4\langle^{NHCN}_{COOH}$, darzustellen, die beim Erhitzen in den von GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**. 416; C. **69**. 869) entdeckten Benzoylenharnstoff = 2,4-Diketotetrahydrochinazolin, $C_6H_4\langle^{NH-CO}_{CO-NH}$, hätte übergehen müssen. Die Rk. vollzog sich aber unter B. der Diphenylguanidindi-o-carbonsäure nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4\langle^{NH_2}_{COOH} + BrCN = C_6H_4\langle^{NH_2\cdot HBr}_{COOH} + C_6H_4\langle^{NH{-}\!-\!C{-}\!-\!NH}_{COOH\ NH\ HOOC}\rangle C_6H_4.$$

Intermediär entsteht wahrscheinlich die gesuchte Phenylcyanamid-o-carbonsäure, die sofort mit der durch HBr-Abspaltung gebildeten bromwasserstoffsauren Anthranilsäure unter Amidinbildung zusammentritt. Der so entstandene Körper wird durch SS. oder Alkalien in den oben erwähnten Benzoylenharnstoff und Anthranilsäure gespalten. — Zum Schluſs berichtet Vf. über eine groſse Klasse neuer Farbstoffe, die bei einem Vers., Phenylcyanamid-o-carbonsäure durch Zusatz von Pyridin darzustellen, erhalten wurde. Nähere Daten darüber folgen.

Experimenteller Teil. I. Substituierte sekundäre Amide. Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Monochloressigsäure u. Monochloracetonitril (nach dem Verf. von BISCHOPPINCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 731; C. **73**. 565 dargestellt) im Einschmelzrohr auf 135—140° (bei höherer Temperatur Zers.), so resultiert *s.-Dichlordiacetamid*, $Cl{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}Cl$; silberglänzende, schneeweiſse Blättchen, F. 189° unter Zers., sll. in Eg., ll. in h. W., A. und Aceton, wl. in Bzl., Lg., Chlf. u. PAe., fast unl. in Ä.; greift die Nasenschleimhaut an. Beim Kochen mit A. tritt Spaltung in Chloressigester und Monochloracetamid ein, wss. Alkali wirkt rasch verseifend und mit Pyridin oder Piperidin erfolgt energische Rk. unter B. von nicht näher untersuchten Körpern. — Wird Dichloressigsäure in analoger Weise mit Monochloracetonitril behandelt, so entsteht *Chloracetyldichloracetamid*, $Cl{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}CHCl_2$; weiſse Nädelchen, F. 98°; sll. in Ä., A., Aceton und Chlf., zl. in k. W., Bzl. u. CS_2, wl. in Lg. und PAe.; gleichfalls stark reizend auf die Schleimhäute und heftige Rkk. mit Pyridin u. Piperidin. — Trichloressigsäure, mit Monochloracetonitril im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, liefert *Chloracetyltrichloracetamid*, $Cl{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}CO\cdot CCl_3$; weiſse, sehr hygroskopische Blättchen, F. 80°; äuſserst ll. in k. W. und organischen Solvenzien, wl. in Lg. und PAe.; bewirkt starken Niesreiz. Beim Kochen mit A. erfolgt Spaltung in

Chloracetamid u. Trichloressigester. — Werden Monobromessigsäure u. Monochloracetonitril im Druckkölbchen auf 110° erhitzt, so bildet sich *s.-Chlorbromdiacetamid*, $Cl—CH_2—CO—NH—CO—CH_2Br$; perlmutterglänzende Blättchen, F. 180° (aus Bzl.), wl. in k. W., ll. in h. W., A., Aceton und Bzl., swl. in Ä., PAe. und Lg., übt heftigen Niesreiz aus und spaltet durch längeres Kochen mit A. Chlor, bezw. Bromessigester ab.

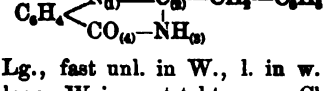
Um die Konstitution der sekundären Amide zu ermitteln, wurden Monochloracetonitril mit Essigsäure und Acetonitril mit Monochloressigsäure in Rk. gebracht. In beiden Fällen entstand *Monochlordiacetamid*, $Cl—CH_2—CO—NH—CO—CH_3$ (perlmutterglänzende, weiße Blättchen, F. 105—106°, sll. in Eg., ll. in W., A., Aceton und h. Bzl., wl. in Ä., Lg. und PAe.), woraus für die sekundären Amide symmetrische Struktur folgt. Um noch einen weiteren Beweis hierfür zu erbringen, wurden p-Chlorbenzylcyanid mit Phenylessigsäure und p-Chlorphenylessigsäure mit Benzylcyanid im Einschmelzrohre auf ca. 240° erhitzt. Die entstandenen *Mono-p-chlordiphenyldiacetamide*, $C_6H_5—CH_2—CO—NH—CO—CH_2^{(1)}—C_6H_4—Cl^{(4)}$, waren ebenfalls identisch; weiße, breite Nadeln, F. 172°; ll. in A. und Bzl., wl. in W., Ä., PAe. und Lg.; durch Alkalien schnelle Verseifung.

Äquimolekulare Mengen von Bernsteinsäure u. Äthylencyanid, im geschlossenen Rohre auf 260° erhitzt, lieferten *Succinimid* (F. 125°). — Vers. mit Trichloressigsäure u. Acetonitril, mit Thioessigsäure u. Acetonitril oder Benzonitril oder Benzylcyanid u. schließlich mit Mandelsäure u. Chloracetonitril ergaben nur negative Resultate. — Aus Benzoylcyanid und Phenylessigsäure resultierte unter Blausäureabspaltung ein schmieriger Rückstand, der vielleicht aus dem gemischten Anhydrid der SS. bestand (beim Verseifen Benzoesäure und Phenylessigsäure). — Beim Zusammenbringen von Bromcyan und Bromessigsäure erfolgte keinerlei chemische Umsetzung, wohl aber eine schnelle Verflüssigung des Gemisches („eutektisches Gemenge").

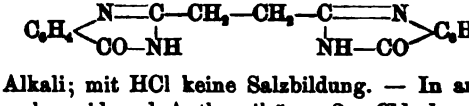
Erhitzt man Bromcyan und Cyanessigsäure im Rohr auf 110°, so lassen sich aus dem Reaktionsprod. durch fraktionierte Dest. außer CO_2, Blausäure, noch Bromcyan, Bromoform und Acetonitril isolieren; ein in geringer Menge entstandener, äußerst stechend riechender Körper war jedenfalls *Dibromacetonitril*.

II. Einw. von Nitrilen auf o-substituierte aromatische Säuren. Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Anthranilsäure u. Benzylcyanid etwas über den F. der ersteren (145°), wäscht die Reaktionsm. mit Ä. und kristallisiert aus Eg. um, so erhält man *2-Benzyl-4-ketodihydrochinazolin* (I.), feine, seidenglänzende Nädelchen, F. 242°; sll. in Pyridin, ll. in h. Eg., l. in h. A., swl. in Ä., PAe.,

I.



II.

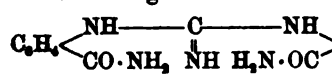


Lg., fast unl. in W., l. in w. wss. Alkali; mit HCl keine Salzbildung. — In analoger Weise entsteht aus p-Chlorbenzylcyanid und Anthranilsäure *2-p-Chlorbenzyl-4-ketodihydrochinazolin;* weiße, verfilzte, seidenglänzende Nadeln, F. 246° unter Zers.; Löslichkeit wie die des Benzylderiv.; basische Eigenschaften sind ebenfalls verschwunden. — Eine Lsg. der Chlorbenzylverb. in Pyridin, mit Benzoylchlorid versetzt und in H_2SO_4 eingegossen, liefert *2-p-Chlorbenzyl-3-benzoyl-4-ketodihydrochinazolin;* weiße, verfilzte Nädelchen, Sinterung 170°, F. 210°; sll. in h. A. und Eg., l. in Bzl., wl. in Ä., unl. in W. — Anthranilsäure (2 Mol.) u. Äthylencyanid (1 Mol.), auf 150° erhitzt, geben unter Abspaltung von W., CO_2, NH_3 und Anilin *2-Äthylen-bis-4-ketodihydrochinazolin* (II.); feine, schwach gelbliche Nädelchen, F. oberhalb 310°; sll. in Pyridin, l. in h. Eg., swl. in den übrigen organ. Solvenzien, unl. in W. Zusatz von W. erhöht die Löslichkeit in Eg., dabei Aufnahme von 1 Mol. Kristallw. Verb. hat sowohl saure als basische Eigenschaften: salzsaures

Salz, feine, weiße Nädelchen, höchst unbeständig; Chloroplatinat, $C_{16}H_{16}O_2N_4 \cdot PtCl_6$, gelbe Nädelchen, Zers. oberhalb 300°; Na-Salz, feine, lange, asbestartige Nadeln, ll. in W. u. A., sll. in w. Methylalkohol; Cu-Salz, blaßgrün, amorph; Ferrisalz, gelb, kristall.; Ag-Salz, weiß, kristall. — Reaktionsverss. mit Anthranilsäure und Cyanessigsäure, bezw. Benzoylcyanid verliefen nicht im gewünschten Sinne; ersterer ergab Cyanacetanilid (F. 199°), letzterer Benzoylanthranilsäure (F. 183°). Anthranilsäure und Benzonitril reagieren nicht miteinander. — Erhitzt man Phtalimid mit Anthranilsäure auf 180—190°, so ließ sich eine *Verb.* $C_{21}H_{14}O_3N_2$ isolieren, die mit dem vermuteten o-Phtalimidobenzoesäureanilid (nach ERDMANNS Verf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2159; C. **99**. II. 665, zum Vergleich dargestellt) nicht identisch war, und deren Konstitution noch unaufgeklärt ist; weiße Nadeln, F. 180°; ll. in A. u. Eg., sl. in Ä. u. Bzl., swl. in Wasser.

Salicylsäure wirkte, mit Nitrilen zusammengebracht, lediglich wasserabgebend und dieses W. verseifte bei der hohen Temperatur das Nitril sofort zu dem entsprechenden Amid. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Benzylcyanid auf 170° konnte aus dem Reaktionsprod. neben Phenylacetamid (F. 155°) ein bei ca. 200° schm. Pulver isoliert werden, das wahrscheinlich eines der verschiedenen Anhydride der Salicylsäure (Tetrasalicylid?) ist. Wasserentziehende Mittel, wie Essigsäureanhydrid u. Phosphoroxychlorid, dem Gemisch von Benzylcyanid und Salicylsäure zugesetzt, erzielten kein besseres Resultat. Im ersteren Falle entstand Acetylsalicylsäure, im letzteren ein salicylidartiger Körper.

III. Einw. von Bromcyan auf Anthranilsäure. Da bei Ggw. organischer Solvenzien keine Umsetzung zu erzielen war, wurde eine wss. h. Lsg. von Anthranilsäure mit einer w. wss. Bromcyanlsg. versetzt. Nach einigen Augenblicken erfolgte aus der klaren Fl. plötzlich die Abscheidung der *Diphenylguanidindi-o-carbonsäure* (cf. Gleichung S. 639), schwach grünlichgelb gefärbte Nädelchen (aus Eg.), F. 201° unter Zers.; wl. in Eg., swl. in den meisten organ. Solvenzien, fast unl. in W.; enthält $^1/_2$ Mol. W. in sehr fest gebundenem Zustande; beim Erhitzen bildet sich unter Abspaltung von NH_3 und CO_2 ein glasiger, olivengrüner Rückstand. — Bromcyan, mit Mono-, Dibromanthranilsäure oder Nitroanthranilsäure zusammengebracht, gab keine Rk. — Um die Konstitution der Diphenylguanidindi-o-carbonsäure zu beweisen, wurden folgende drei Verss. unternommen: 1. Kocht man die S. mit 10%ig. NaOH oder wss. NH_3, so scheidet sich nach Zusatz von überschüssiger HCl der *Benzoylenharnstoff* oder das *2,4-Diketotetrahydrochinazolin* (vgl. theoret. Teil) aus, während im Filtrat Anthranilsäure nachweisbar war. — Wendet man absolut alkoh. NH_3 an, so entsteht jedenfalls das NH_3-Salz der Diphenylguanidindi-o-carbonsäure; schneeweiße Nädelchen, F. 200° unter NH_3- u. CO_2-Entw. Mit Metallsalzlsgg. gibt das Ammoniumsalz charakteristische Ndd.: Cu-Salz = hellgrüner Nd.; Mg-Salz = weißer, gelatinöser Nd.; Pb-Salz = weißer, kristall. Nd.; Hg-Salz = weißer, kristall. Nd.; Ba-Salz = weißer, kristall. Nd.; Ca-Salz = weißer, kristall. Nd.; Ferrosalz = mkr., schwach gelbe Nädelchen; Ferrisalz = hellbrauner Nd. — Bei Spaltung der Diphenylguanidindi-o-carbonsäure mittels SS. erfolgte in analoger Weise B. von Benzoylenharnstoff und Anthranilsäure. 2. Bei Einw. von Brom auf Diphenylguanidindi-o-carbonsäure (in Eg. suspendiert) konnte neben Benzoylenharnstoff noch die von SMITH (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1706; C. **77**. 772) entdeckte Dibromanthranilsäure isoliert werden; schwach gelbliche Nädelchen, F. 227°; sll. in Aceton u. Alkalien, zl. in A., wl. in W., etwas l. in A. u. Bzl. — 3. Versetzt man eine wss. h. Lsg. von Anthranilamid mit w. wss. Bromcyanlsg., so bildet sich *Diphenylguanidindi-o-carbonsäureamid* (vgl. nebensteh. Formel), Nädelchen mit 1 Mol. Kristallw., F. oberhalb 290°; sll. in Eg. mit blauer Fluorescenz, ll. in h. W., swl. in k. W., A., Pyridin u. Essigester, swl.



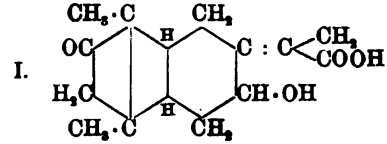
in Ä., Bzl., Aceton u. Chlf. Im Filtrat waren Br u. Anthranilsäure nachweisbar. Die Ggw. eines säurebindenden Mittels (Natriumacetat) erhöhte die Ausbeute. — Salzsäure wirkt zunächst verseifend auf das Amid ein und spaltet dann sofort die intermediär entstandene S. in Benzoylenharnstoff u. Anthranilsäure, ebenso Alkalien unter Entw. von NH_3. — Chromat des Diphenylguanidindi-o-carbonsäureamids glänzende, orangefarbene Blättchen; Pikrat, $C_{15}H_{15}O_2N_5 + C_6H_3O_7N_3$, citronengelbe Nädelchen (aus h. Nitrobenzol), F. oberhalb 280°. (J. pr. Chem. [2] **69**. 1—39. 7/1. Dresden. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

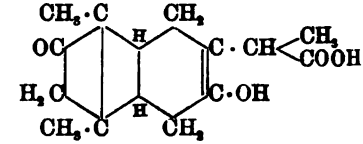
C. Harries und **Wilhelm Haarmann**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester*. Veranlaßt durch die Mitteilung von POSNER (S. 448) erinnern die Vff. daran, daß der Eine von ihnen (vgl. auch HAARMANN, Dissertat., Berlin 1901) das Verhalten ungesättigter Ketone, Aldehyde und Säureester gegen Hydroxylamin schon vor längerer Zeit studiert hat. — Läßt man unter guter Kühlung mol. Mengen von freiem Hydroxylamin u. *Akrylsäureester* in Methylalkohol aufeinander einwirken, so bilden sich 2 Additionsprodd. Als nach 24-stdg. Stehen unter Luftabschluß die Lsg. im H-Strom unter vermindertem Druck bei 40—50° auf ca. 100 ccm eingedampft wurde, schied sich die *Hydroxamsäure des Hydroxylaminodiakrylsäureesters* (I. oder II.), aus. Sternförmig gruppierte, perl-

I. $HO \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3 \end{matrix}$ II. $HO \cdot N < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH \\ CH(CH_3) \cdot COOCH_3 \end{matrix}$

mutterglänzende Nadeln aus sehr wenig Methylalkohol; der F. 124° erniedrigt sich schon innerhalb 24 Stdn. auf 120,5°; nach kurzer Zeit tritt Gelbfärbung und schließlich Zerfließen der Kristalle ein; ll. in Alkalien, W., Methylalkohol; wl. in A.; unl. in Ä., KW-stoffen; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. dunkelrot; mit ammoniakal. Kupferacetatlsg. bildet sich ein dunkelgrünes Cu-Salz; FEHLINGsche Lsg. wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch reduziert. — Die Mutterlaugen der Hydroxamsäure enthalten den *Hydroxylaminodiakrylsäuredimethylester*, $HO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3)_2$ oder $HO \cdot N[CH(CH_3) \cdot COOCH_3]_2$, der sich auch aus der Hydroxamsäure bei der Einw. von Acetylchlorid oder HCl-Gas auf die methylalkoh. Lsg. bildet. Der Ester ist ein gelbliches, dickes Öl, das sich beim Destillieren im Vakuum unter Explosion zers., FEHLINGsche Lsg. leicht reduziert und sich mit $FeCl_3$ kaum färbt. — Oxalat, $C_9H_{18}O_5N \cdot 2C_2H_2O_4 + H_2O$. Verfilzte, nicht unzers., umkristallisierbare Nadeln, die bei 125° sintern u. bei 131—132° schm. — Chlorhydrat, $C_9H_{18}O_5N \cdot HCl$. Vierseitige, durchsichtige Blättchen aus Methylalkohol + Ä.; sintert bei 82°, schm. bei 92°; sll. in W., A.; unl. in Ä. — Die Dihydroxamsäure, $HO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH)_2$, war nicht erhältlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 252—58. 23/1. [11/1.*].)

C. Harries und **A. Stähler**, *Zur Kenntnis der Santonsäure*. Nach E. WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1413; C. **99**. II. 126) liefert der Santonsäuremethylester mit Hydroxylamin neben dem Oxim ein Derivat, das 1 Mol. H_2O mehr als letzteres enthält. Da der Santonsäureester sich bei der Reduktion wie ein gesättigtes Keton verhält und ohne Anlagerung von H_2 an die Doppelbindung unter

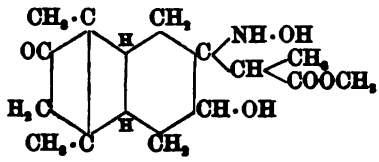
I. 

II. 

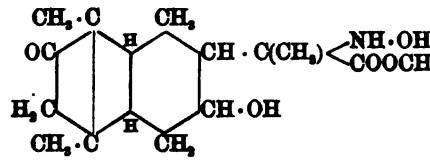
Umwandlung der CO- in eine CH(OH)-Gruppe in den Santolsäuremethylester übergeht, in welchem durch Acetanhydrid 2 OH-Gruppen nachweisbar sind, so kann die Santonsäure kein α,β-ungesättigtes Keton sein, sondern dürfte eine α,β-

ungesättigte S. der Formel I. (FRANCESCONI) oder II. sein. Das WEDEKINDsche Hydroxylaminderivat müfste dann Formel III. oder IV. besitzen. In beiden Fällen ist bei der Oxydation die B. eines tertiären Nitrosokörpers zu erwarten; auch ein

III.



IV.



nach dem FRANCESCONIschen Verf. zur Darst. des Santonsäuredioxims (Gaz. chim. ital. **29**. II. 227; C. **99**. I. 996) gewonnener Körper gab bei der Oxydation intensive Blaufärbung, ist also vielleicht ein Oximoxaminoderivat. — Den *Santonsäuremethylester*, $C_{16}H_{22}O_4$, stellt man am besten (Ausbeute 75% der Theorie) durch 4-stdg. Kochen von 50 g S. mit 250 ccm Methylalkohol und 5 g konz. H_2SO_4 dar. — Bei der Reduktion mit $2^1/_2$%ig. Na-Amalgam in k. Holzgeist wird er zur *Santolsäure* reduziert, deren mit Methylalkohol + konz. H_2SO_4 bereiteter *Methylester* aus Holzgeist in Nadeln vom F. 111—114° kristallisiert u. mit Hydroxylamin nicht reagiert. — Diacetylverb. $C_{14}H_{19}(O \cdot COCH_3)_2 \cdot COOCH_3$, durch 3-stdg. Kochen von 2 g Ester mit Acetanhydrid und einer Spur $ZnCl_2$ gewonnen; Blättchen aus A.; F. 151°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 258—61. 23/1. 1904. [11/1. 1901.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. E. Blaise und **L. Marcilly**, *Über die α,α-Dialkylhydrakrylsäuren*. Die Darst. der primären β-Oxysäuren gelingt nach dem kürzlich von BLAISE angegebenen Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 551; C. **1902**. I. 856) durch Kondensation der α-Bromfettsäureester mit Trioxymethylen in Ggw. von Zn. Zur Darst. von *Oxypivalinsäure* versetzten Vff. 14 g zuvor bei 120—130° getrocknetes u. mit 120 g über $AlCl_3$ gereinigtem Bzl. fein verriebenes Trioxymethylen in Ggw. von 35 g sehr fein geraspeltem Zink in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben mit 40 g α-Bromisobuttersäureäthylester, leiteten die Rk. durch Erhitzen ein, kühlten dann eventuell den Kolben durch k. W. ab, gaben allmählich weitere 40 g des Esters hinzu u. beendigten die Rk. möglichst rasch, zum Schluſs durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Durch Zers. der Reaktionsm. mit W. und verd. H_2SO_4 und Fraktionieren des Rohprod. im Vakuum erhielten Vff. neben 60% des *Oxypivalinsäureäthylesters* (l. c.), $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{16}. 84—86°, etwas Isobutyrylisobuttersäureäthylester, 3,3% Tetramethylbernsteinsäureäthylester und 7,5% Tetramethyl-β-oxyglutarsäureäthylester. Der *Isobutyrylisobuttersäureäthylester*, dessen B. nur durch die Ggw. von *Diisobutylketon* (F. des Semicarbazons 150—151° unter Zers.) unter den Verseifungsprodd. des Oxypivalinsäureesters nachgewiesen werden konnte, bildet sich durch Kondensation von 2 Mol. der Organozinkverb. und Zers. des Reaktionsprod. durch W.:

$$2(CH_3)_2C(ZnBr) \cdot COOC_2H_5 = (CH_3)_2C(ZnBr) \cdot C(OC_2H_5)(OZnBr) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5,$$
$$(CH_3)_2C(ZnBr) \cdot C(OC_2H_5)(OZnBr) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5 + 2H_2O =$$
$$ZnBr_2 + Zn(OH)_2 + C_2H_5OH + (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Der *Tetramethylbernsteinsäureäthylester*, $COOC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, entsteht aus 2 Mol. Bromisobuttersäureester durch Austritt von 2 Br als $ZnBr_2$. Die B. des *Tetramethyl-β-oxyglutarsäureäthylesters* endlich ist noch nicht aufgeklärt. F. des durch Einw. von Acetylchlorid auf die freie α,α,α',α'-Tetramethyl-β-oxyglutarsäure entstehenden *Acetoxytetramethylglutarsäureanhydrids* 89—90°, der *Tetra-*

methyl-β-acetoxyglutarsäure 171° und nicht 158—159°, wie MICHAILENKO angibt. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 110—19. 5/2. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

L. Marcilly, *Über die Oxypivalinsäure. Oxypivalinsäure*, $C_5H_{10}O_3 = CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, geruchlose Nadeln aus Ä. + PAe., F. 124°, sll. in W., A., Bzl., weniger in Ä., unl. in PAe., $K. = 0{,}00139$, Geschmack an Citronensäure erinnernd, liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 Dimethylmalonsäure. Salze: $K \cdot C_5H_9O_3$, Kristalle, F. 234°, sll. in W., wl. in k. absol. A. $Na \cdot C_5H_9O_3$, kristallisiert weniger gut. $NH_4 \cdot C_5H_9O_3$, Blättchen, ll. in W. und h. A., unl. in Ä., zers. sich bereits bei relativ niedriger Temperatur. $Ca_2 \cdot C_{20}H_{36}O_{12} \cdot 3H_2O$, Nadeln, swl. in A., zers. sich, ohne zu schm. — Ester: *Oxypivalinsäureäthylester*, $C_7H_{14}O_3$, durch Esterifizierung der reinen S., farblose, ziemlich wenig bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{16}. 84—86°, Kp_{40}. 103°, Kp_{760}. 188°, D^{20}. 0,9985. *Oxypivalinsäuremethylester*, $C_6H_{12}O_3$, Kp_{740}. 177 bis 178°, D^{20}. 1,0365. — Amide: Die Darst. von Amiden mit NH_3, Anilin- und p-Toluidin gelang nicht. Erhitzen mit Anilin und p-Toluidin führte zu einem Dehydratationsprod. *Oxypivalinsäurebenzylamid*, $C_{12}H_{17}O_2N$, durch Erhitzen des oxypivalinsauren Benzylamins, Nadeln, F. 108—109°, auf 200—220°; Blättchen aus Ä. + PAe., F. 64°, l. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in PAe. *Oxypivalinsäurephenylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, durch Erhitzen der Komponenten auf 120°, gelblich schimmernde Blättchen aus Essigäther, F. 173°, unl. in W. — Ester der Alkoholgruppe: *Acetoxypivalinsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_4$, aus dem Ester und Acetylchlorid, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{750}. 202°, Kp_{16}. 94°, D^{20}. 1,0100. *Acetoxypivalinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, B. analog der des Esters, Kristalle aus PAe., F. 56°, ll. in A. $Ca \cdot (C_7H_{11}O_4)_2$, Kristalle, F. 260° unter Zers., ll. in W. *Acetoxypivalinsäuremethylester*, $C_8H_{14}O_4$, Kp_{757}. 191—192°, D^{20}. 1,0338. — Äther: Durch direkte Äthylierung des Oxypivalinsäureäthylesters entsteht ein Gemisch von *Äthoxypivalinsäureäthylester*, $C_9H_{18}O_3$, angenehm riechende Fl., Kp_{22}. 75°, unverändertem Ausgangsmaterial u. *Oxypivalyloxypivalinsäureäthylester*, $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{27}. 154°, liefert bei der Verseifung Oxypivalinsäure. *Äthoxypivalinsäure*, $C_7H_{14}O_3$, Kp_{22}. 123°, unl. in W. $K \cdot C_7H_{13}O_3$, kleine, zerfließliche Kristalle aus Aceton + Holzgeist, F. 255°, sll. in den meisten Lösungsmitteln. *Oxypivalinsäurephenylurethan*, $C_{12}H_{15}O_4N$, F. 126°, l. in den meisten Lösungsmitteln. $K \cdot C_{12}H_{14}O_4N$, Kristalle aus A. + Ä., F. 129—130°, ll. in W. und A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 119—30. 5/2. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Arthur Walsh Titherley und **James Frederick Spencer**, *Die Kondensation von Furfuraldehyd mit Natriumsuccinat*. Wie FITTIG (LIEBIGS Ann. **216**. 97; **255**. 1; C. **83**. 402; **90**. I. 383) gezeigt hat, kondensieren sich Aldehyde mit bernsteinsaurem Na bei Ggw. von Essigsäureanhydrid unter B. substituierter Parakon- und Isocrotonsäuren:

$$R \cdot CHO + HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \longrightarrow$$

$$R \cdot \overline{CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O} \longrightarrow R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Bei einem Vers., diese Methode unter Anwendung von *Furfuraldehyd* zur Synthese der β-Furfurylidenpropionsäure (Furfurylisocrotonsäure) zu verwenden, zeigte sich, daß weder diese S., noch Furfurylparakonsäure entsteht, wohl aber zwei andere, unerwartete Derivate, die indes nur in geringer Ausbeute erhalten werden. Eine dieser Substanzen, welche in dunkelorangefarbigen Nadeln vom F. 187° kristallisiert, erwies sich als *Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid*, $C_{14}H_8O_5$ (I.), die andere, in hellgelben Platten vom F. 213° sich abscheidende, als *α,γ-Difurfurylidenpropionsäure*, $C_{13}H_{10}O_4$ (II.); die beiden Verbb. können als sekundäre

Reaktionsprodd. betrachtet werden, hervorgegangen aus Difurfurylidenbernsteinsäure (III.), die vermutlich das primäre Prod. darstellt:

$$\text{III.}\quad C_4H_3O\cdot CH : C(CO_2H)\cdot C(CO_2H) : CH\cdot C_4H_3O$$

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_4H_3O\cdot CH : C\cdot CO \\ C_4H_3O\cdot CH : C\cdot CO \end{array}\!\!>\!O \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_4H_3O\cdot CH : CH \\ C_4H_3O\cdot CH : C\cdot CO_2H \end{array}$$

Das orangefarbige Anhydrid wird durch NaOH nur schwierig zers. und geht dann über in das Na-Salz der *Difurfurylidenbernsteinsäure* (III.); letztere ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, das bei 185—187° unter Rückbildung des Anhydrids schm. u. auch bei schwachem Erwärmen mit Acetylchlorid wieder in das Anhydrid übergeht. Mit Br verbindet sich das Anhydrid zu *α,α,β,β-Tetrabrom-s-difurfurylbernsteinsäureanhydrid* (IV.), hellgelbes Pulver, das bei 196° schm. u. fluoreszierende Lsgg. gibt. — α,γ-Difurfurylidenpropionsäure wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn Bernsteinsäureanhydrid statt Essigsäureanhydrid als kondensierendes Agens verwandt wird. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 13—14. 30/1. [20/1.*].)

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{l} C_4H_3O\cdot CHBr\cdot CBr\cdot CO \\ C_4H_3O\cdot CHBr\cdot CBr\cdot CO \end{array}\!\!>\!O$$

HENLE.

C. Neuberg und **M. Silbermann**, *Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. I. Über d- und l-Glycerinsäure.* Die optisch aktiven Formen der Glycerinsäure sind bisher nur auf biologischem Wege erhalten worden, die l-Säure von LEWKOWITSCH durch Vegetation von Penicillium glaucum auf i-Glycerinsäure, die d-Form von FRANKLAND und FREW mit Hilfe des Bacillus aethaceticus. Nur letztere ist eingehend untersucht; für ihr Ba-Salz geben FRANKLAND u. APPLEYARD (J. Chem. Soc. London **63**. 298 [1893]) $[\alpha]_D = -10{,}01°$, für die freie d-Glycerinsäure selbst $[\alpha]_D = +2°\ 14'$ an. Bei der Einw. von Kalk auf d-Glucuronsäure haben nun NEUBERG und NEIMANN neben anderen Prodd. aktive Glycerinsäure erhalten, deren Ba-Salz eine spezifische Drehung von +17,1° aufwies. Zur Aufklärung des bestehenden Widerspruchs im Drehungsvermögen haben die Vff. die i-Glycerinsäure auf rein chemischem Wege nach der Alkaloidmethode gespalten. Zu diesem Zwecke werden 225 g Brucin in der gerade nötigen Menge h. A. gel. und mit 50 g Glycerinsäure versetzt. Das in der Kälte ausgeschiedene Salz wurde noch viermal aus A. umkristallisiert und lieferte durch Zerlegung mit Barytw. ein Bariumsalz der Formel $(C_3H_5O_4)_2Ba$ mit $[\alpha]_D = -17{,}38°$ (0,7704 Substanz in 10 ccm H_2O, $l = 1$, $\alpha = -1{,}34°$), das gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen als die Verb. aus Glucuronsäure besitzt. — Durch fraktionierte Kristallisation der Mutterlaugen vom d-glycerinsauren Brucin und Überführung in das Ba-Salz wurde die l-S. erhalten, jedoch nur mit einem Gehalt von etwa 50% der aktiven Form. — Ob zwischen der Konfiguration von d-Glucuronsäure (I.) u. d-Glycerinsäure (II.)

$$\text{I.}\quad COH-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-COOH \qquad\qquad \text{II.}\quad CH_2\cdot OH-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-COOH$$

im Sinne der Formeln Beziehungen bestehen, soll durch Verss. anderer Art entschieden werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 339—41. 6/2. [25/1.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst. d. Univ.)

NEUBERG.

C. Neuberg und **M. Silbermann**, *Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. II. Verwandlung von Diaminopropionsäure in Isoserin.* Die optisch aktiven Formen der Glycerinsäure stehen in naher Beziehung zu einer ganzen Reihe physiologisch

wichtiger Substanzen, wie dem Proteïncystin, $CH_2 \cdot SH—CH \cdot NH_2—COOH$, dem Steincysteïn, $CH_2 \cdot NH_2—CH \cdot SH—COOH$, Serin, $CH_2OH—CH \cdot NH_2—COOH$, Alanin, $CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$, und der Milchsäure, $CH_3 \cdot CH \cdot OH—COOH$. Im Hinblick auf die Frage der physiologischen Zuckerbildung aus Eiweiſs hat die Herst. von Beziehungen zwischen den genannten Substanzen und den Zuckerarten bezüglich der Konfiguration eine gewisse Bedeutung. Eine solche Verknüpfung der Aminosäuren mit den Kohlehydraten haben bereits NEUBERG u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4009; C. **1903**. I. 390) durch Verwandlung von d-Glucosaminsäure in d-α-Amino-n-capronsäure bewerkstelligt. Die optisch aktiven Formen der α-β-Diaminopropionsäure, $CH_2 \cdot NH_2—CH \cdot NH_2—COOH$, über deren Herst. aus dem racem. Prod. demnächst berichtet werden wird, bilden nun ein geeignetes Bindeglied zwischen den genannten Substanzen, indem diese oder Umwandlungsprodd. aufeinander bezogen werden können. — Die Darst. von Diaminopropionsäure aus α-β-Dibrompropionsäure kann gegen KLEBS ursprüngliche Vorschrift (Ztschr. f. physiol. Ch. **19**. 301) verbessert werden, indem man die Darst. im eisernen Autoklaven bei 125° vornimmt u. den Partialdruck des Ammoniaks dadurch erhöht, daſs man die Dibromverb. mit der sechsfachen Menge konz. NH_3 und der fünffachen Quantität gepulvertem Ammoniumcarbonat erhitzt. Das entstehende Bromhydrat der α-β-Diaminopropionsäure schlieſst stets kleine Mengen NH_4Br ein; von diesem wird es am einfachsten durch Behandlung mit Ag_2O, Abdunsten des NH_3 und Fällung mit HCl befreit. Die Ausbeute an entstehender $CH_2 \cdot NH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot HCl$ beträgt ca. 65%.

Durch Umsetzung von 1 Mol. HCl-Diaminopropionsäure mit 1 Mol. Silbernitrit unter mehrstündigem Turbinieren und folgendem Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der N-Entw. ergibt 50% der Theorie an Isoserin:

$$CH_2 \cdot NH_2—CH \cdot NH_2 \cdot COOH \xrightarrow{HNO_2} CH_2 \cdot NH_2—CH \cdot OH—COOH;$$

letzteres wurde als charakteristisches Kupfersalz und Phenylcyanatverb. isoliert. Dieses Verf., die Einw. molekularer Mengen $AgNO_2$ auf Diaminosäurechlorhydrate, eröffnet einen neuen Weg zur Darst. von Oxyaminosäuren, der ebenso wie der von NEUBERG und WOLFF angegebene, die Einw. von Blausäure auf Aminoaldehyde:

$$X \cdot CH(NH_2)—CHO \xrightarrow{HCN} X \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH \cdot OH—COOH,$$

zu Oxyaminsäuren mit sehr verschiedener Stellung der Aminogruppe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 618; C. **1903**. I. 766) führt, während die STRECKERsche Methode nur hydroxylierte α-Aminosäuren ergibt.

Die *Phenylcyanatverbindung der Diaminopropionsäure*, $CH_2(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)—CH(NH—CO \cdot NH \cdot C_6H_5)—COOH$, entsteht fast quantitativ aus 1 Mol. Chlorhydrat, 2 Mol. NaOH und 2,5 Mol. Phenylcyanat. F. 214° (korr.), l. in w. A., unl. in SS. und kaltem W. Diese Substanz kristallisiert im Gegensatz zu den entsprechenden Verbb. der natürlich vorkommenden Diaminosäuren, des Lysins u. Ornithins, direkt, während letztere erst durch Kochen mit HCl in die entsprechenden Hydantoine umgewandelt werden müssen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 341—45. 6/2. [25/1.] Berlin. Chem. Lab. d. Phatolog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Alexander Ellinger, *Überführung von Diaminopropionsäure in Isoserin*. Zum partiellen Austausch einer Aminogruppe gegen Hydroxyl in der Diaminopropionsäure digeriert Vf. eine Lsg. von 5 g HBr-Diaminopropionsäure in 150 ccm H_2O 3 Tage bei 40° mit 4,17 g $AgNO_2$ und engt die Lsg. im Vakuum bei 45° zur Kristallisation ein. Die Mutterlauge dieser Kristalle ergab beim Versetzen mit kaltem

A. eine Kristallfraktion, die aus *Isoserin* bestand, in einer Ausbeute von 20% (vgl. das vorhergehende Ref.). Das Isoserin entsteht nach der Gleichung:

$$CH\cdot NH_2—CH\cdot NH_2\cdot COOH\cdot HBr + AgNO_2 = AgBr + H_2O + N_2 + CH_2\cdot NH_2—CH\cdot OH—COOH;$$

es wurde durch Verwandlung in das Cu-Salz u. die Phenylcyanverb. des weiteren charakterisiert. Glycerinsäure u. Serin konnten in den Mutterlaugen des Isoserins nicht entdeckt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 335—39. 6/2. [18/1.] Königsberg i/Pr. Univ.-Lab. f. medizin. Chem. u. experim. Pharmakolog.) NEUBERG.

Hermann Grossmann u. **Heinz Pötter**, *Über den Einfluſs der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbindungen.* (I. Mitteilung.) Durch eine Reihe von Unterss. von GERNEZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **104** bis **112**) über die Beeinflussung, welche das spezifische Drehungsvermögen der Wein- u. Äpfelsäure durch Salze der Molybdän- u. Wolframsäure erfährt, war von diesem Forscher der Schluſs auf die Existenz komplexer, stark optisch-aktiver Verbb. in der wss. Lsg. gezogen worden. ROSENHEIM u. ITZIG ist es dann später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 707; C. **1900**. I. 802) gelungen, zwei Reihen dieser Verbb. im festen Zustande zu isolieren; von ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1372. 2391; C. **1901**. II. 192. 461) wurde das Tatsachenmaterial, besonders hinsichtlich der komplexen Molybdänylmalate, erweitert. In der vorliegenden Abhandlung berichten die Vff., die eine systematische Unters. über den Einfluſs der Temperatur auf die Drehung dieser Verbb. begonnen haben, über das eigentümliche optische Verhalten des *Ammoniummolybdänylbimalats*, $MO_2(C_4H_5O_5NH_4)_2$ bei Temperaturänderungen. Während nämlich in den bisher untersuchten Fällen eine Erhöhung der Temperatur immer nur einseitig eine Vergröſserung oder Verringerung der Drehungswerte bewirkte, steigt bei der genannten Verb. die spezifische Drehung bis zu einem Maximalpunkte, der bei 35° liegt, um bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder zu fallen. Die Details der Unters. sind aus der gegebenen tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich. Dieses Auftreten von Maximalpunkten mit steigender Temperatur scheint nur dem Molybdänyläpfelsäurekomplex eigentümlich zu sein; z. B. zeigt, wie die Vff. angeben, das analog konstituierte *Kaliummolybdänylbitartrat*, $MoO_2(C_4H_5O_6K)_2$, diese Erscheinung nicht. Eine theoretische Erklärung dieser Erscheinungen wird nicht gegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 84 bis 88. 23/1. 1904. [24/12. 1903.] Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

A. Müther und **B. Tollens**, *Über die Produkte der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carragheenmoos.* Vff. haben die Eigenschaften der Fucose, die von GÜNTHER u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1753 u. 2585; LIEBIGs Ann. **271**. 86; C. **90**. II. 647) aus Seetang und von WIDTSOE und TOLLENS aus Traganth hergestellt worden ist, näher erforscht und versucht, über die Ursachen der B. des *Fucusols*, das nach BIELER und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3062; LIEBIGs Ann. **258**. 111; C. **90**. I. 256), MAQUENNE (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 571. 603; C. **89**. II. 867 u. 868) und OLIVERI u. PERATONER (Gaz. chim. ital. **19**. 633) ein Gemenge von Furfurol u. Methylfurfurol ist, näheren Aufschluſs zu gewinnen.

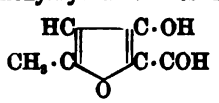
I. Unters. des Seetangs (Fucusarten). Übergieſst man Seetang mit 2%ig. H_2SO_4, sättigt die abgepreſste Fl. mit $CaCO_3$, filtriert vom Gips ab und dampft im Vakuum ein, so resultiert ein Sirup, der aus alkoh. Lsg. nach Entfernung der anorganischen Salze durch H_2SO_4 *Mannit* ausschied. Mit Benzaldehyd u. H_2SO_4 bildete sich MEUNIERs *Mannittribenzal*, F. 213—214° (nach MEUNIER 207°). — Hydrolysiert man den mit 2%ig. H_2SO_4 extrahierten Seetang mit 5%ig. H_2SO_4 durch Erhitzen im Wasserbade und reinigt die Sirupe nach dem üblichen Verf., so läſst sich mit Phenylhydrazin das *Fucosehydrazon* (Kp. 170—173°) isolieren, das

nach der Zers. mit Benzaldehyd kristallisierte *Fucose* liefert. — Die vom Hydrazon abfiltrierte Fl. gab mit Diphenylhydrazin das bei 196—198° schm. *Fucosediphenylhydrazon* (s. nachstehendes Ref.), das bei Zers. mit Formaldehyd ebenfalls Fucose liefert. Gleichzeitig konnte durch geeignete Kristallisation ein *Phenylhydrazon* (F. 155—157°) erhalten werden, welches nach Zers. mit Formaldehyd *Arabinose* abschied. Der teilweise auskristallisierte Sirup gab die Farben- und Spektralrkk. der Pentosen mit HCl und Phloroglucin, sowie Naphtoresorcin (nach TOLLENS ein zur Unterscheidung von Zuckerarten brauchbares Reagens), u. eine Polarisation des Sirups ergab die Ggw. von viel Arabinose und weniger Fucose. Xylose ließ sich im Filtrate von Fucosephenylhydrazon nicht nachweisen. Nach diesen Unterss. sind im Fucus Pentosane (wahrscheinlich *Araban*) enthalten, die das im Fucusol enthaltene Furfurol liefern, ferner *Galaktan*, das aus der Mutterlauge des abfiltrierten Fucosephenylhydrazons mittels Methylphenylhydrazin und Essigsäure in Form unreinen Methylphenylhydrazons (F. 164—166°) erhalten werden konnte. Durch Zers. mit Formaldehyd resultierte ein Zucker (mkr. Nadeln) von $[\alpha]_D = +72{,}1°$, der beim Oxydieren mit HNO_3 *Schleimsäure* lieferte, folglich *d-Galaktose* war.

II. Unters. der Laminaria. Der von STENHOUSE (LIEBIGs Ann. **51**. 349) beschriebene weißliche Anflug der Laminaria digitata bestand aus Mannit (F. 166°). Nach dem Digerieren der Laminaria mit H_2SO_4 in der Kälte ließen sich aus der abgepreßten Fl. keine Zuckerarten oder ähnliches gewinnen. Kocht man die mit H_2SO_4 und dann mit W. digerierte und abgepreßte Laminaria mit 5%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, neutralisiert u. reinigt die abgepreßte Fl., so scheidet sich Mannit aus, während die abgesogene Fl. mit Phenylhydrazin das Fucosehydrazon (F. 171—172°) liefert. Aus der von diesem abfiltrierten Fl. fällt Diphenylhydrazin Fucosediphenylhydrazon (F. 197—198°). — Als eine andere Portion Laminaria nach R. W. BAUERs Verf. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 618; C. **89**. I. 537) hydrolysiert wurde, erhielten Vff. Mannit u. ein bei 204° schm. Phenylosazon (*Glykosason*).

III. Unters. von Carragheenmoos. HÄDECKE, R. BAUER und TOLLENS (LIEBIGs Ann. **238**. 302; C. **87**. 751) haben aus diesem Moos Galaktose erhalten, und BENTE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 417; **9**. 1158) Lävulinsäure, so daß Lävulosegruppen (d. h. wohl Lävulan oder Fruktosan) anzunehmen waren, die bei sehr vorsichtiger Hydrolyse Lävulose (Fruktose), beim stärkeren Erhitzen aber Lävulinsäure geben müssen. Für Fruktose spricht auch die schöne Rötung, die ein HCl-Auszug des Mooses beim Erwärmen mit HCl und Resorcin zeigt. Einige Vorunterss. des Mooses auf Kohlehydratgruppen gaben folgende Resultate: Nach Dest. mit HCl zeigte die Fl. mit Anilinacetat nur schwache Furfurolrötung, mit mit HCl und Resorcin, bezw. Phloroglucin eine rote Farbenrk. und besondere Spektralrk. Pentosan ist demnach im Moos kaum vorhanden. — Dampft man Carragheenmoos mit HNO_3 ein, versetzt den in W. gel. Rückstand bis zur alkal. Rk. mit K_2CO_3 und säuert mit Essigsäure an, so fällt zuckersaures u. schleimsaures Kalium. Ersteres, in W. gel. und die Lsg. mit $Ag_2(NO_3)_2$ versetzt, gab zuckersaures Silber. Somit sind im Carragheenmoos Glucosegruppen neben Galaktan, Fruktosan (wahrscheinlich) und wenig Pentosan vorhanden.

Wird Carragheenmoos mit verd. H_2SO_4 im Wasserbade gekocht, so resultiert nach dem üblichen Verarbeiten der Fl. ein Sirup, aus dem mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des *Methylhydroxylfurfurols* (F. 140—141°) erhalten wurde. Es gelang nicht, aus diesem Hydrazon das Methylhydroxylfurfurol (s. nebenstehende Formel) selbst darzustellen, welches von LINTNER und DÜLL (Chem.-Ztg. **19**. 166. 216. C. **95**. I. 534) u. KIERMAYER (Chem.-Ztg. **19**. 1003; C. **96** II. 214) aus Inulin, d. h. der Muttersubstanz der Fructose, gewonnen und als *Oxy-*



methylfurfurol bezeichnet worden ist. Ein Essigätherauszug der Sirupe ergab jedoch die charakteristischen Rkk. des Methylhydroxylfurfurols, u. da diese Substanz aus Fruktose entsteht, ist die Ggw. von Fruktosegruppen in dem Carragheenmoos wohl bewiesen. — Bei einer Hydrolyse mittels schwächerer S. konnte aufser dem Hydrazon des Hydroxylmethylfurfurols ein ölartiges, beim Zerrühren mit A. erstarrendes Prod. (F. 239—240°) isoliert werden. — In den vom Hydroxymethylfurfurolhydrazon abgeschiedenen Fll. bringen sowohl Benzylphenylhydrazin als auch Methylphenylhydrazin neue Fällungen hervor: *Benzylphenylhydrazon*, F. 189—190°, analog dem Derivat der *d-Galaktose*; *Methylphenylhydrazon*, F. 189—190°, aus einem Gemenge von A., Pyridin und W. (nach Van Ekenstein und Lobry de Bruyn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 225; C. **96**. II. 705 fälschlicherweise F. 180°). Bei Zers. mittels Formaldehyd entstand d-Galaktose, $[\alpha]_D = +78{,}9°$, die beim Oxydieren mit HNO_3 Schleimsäure lieferte. Im Carragheenmoos sind somit Galaktosegruppen und mit grofser Wahrscheinlichkeit auch Fruktose- und Glucosegruppen vorhanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 298—305. 6/2. [4/1.]; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 58. Göttingen.) Volland.

A. Müther und **B. Tollens**, *Über die Fucose und die Fuconsäure und die Vergleichung der Eigenschaften derselben mit den von Votoček für die Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen.* I. Über einige Phenylhydrazinderivate der Fucose (vgl. vorst. Ref.). Versetzt man Fucose, W., Diphenylhydrazin und einige Tropfen Pyridin bis zur Lsg. mit 96%ig. A., so scheidet sich *Fucosediphenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_4 : N_2(C_6H_5)_2$, ab; weifse, mkr. Nädelchen, F. 198°; zl. in 96%ig. A., wl. in verd. A., fast unl. in W. und Ä. — Aus Fucose, W., Methylphenylhydrazin und A. durch kurzes Kochen auf dem Wasserbade entsteht *Fucosemethylphenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_4 : N_2(C_6H_5)\cdot CH_3$ (weifse Nädelchen, F. 177°, leichter l. als Diphenylhydrazon) und in analoger Weise mittels Benzylphenylhydrazin das *Fucosebenzylphenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_4 : N_2(C_6H_5)\cdot C_7H_7$ (F. 172—173°). Ein Versuch, nach E. Fischers Vorschrift *Fucoseosazon* mittels Phenylhydrazinacetat darzustellen, ergab statt des erwarteten Phenylosazons das Fucosephenylhydrazon (F. 170—171°).

II. Über die Fuconsäure. Ein Gemisch von 16 g Fucose, 20 g W. u. 32 g Brom wird nach einigem Stehenlassen im Wasserbade erwärmt, das überschüssige Brom durch Bleicarbonat u. Silberoxyd entfernt u. die Fl. mit Bariumhydroxyd alkal. gemacht. Die freie *Fuconsäure*, die als *Fuconsäurelakton*, $C_6H_{10}O_5$, vorlag, wurde durch Kochen des umkristallisierten Ba-Salzes dargestellt; F. 106—107°. — K-Salz, $C_6H_{11}O_6\cdot K + 1^1/_2H_2O$, Nadeln; Ba-Salz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$, weifse, glänzende Rhombentäfelchen, wl. in W.; Sr-Salz, $(C_6H_{11}O_6)_2Sr$, farblose, glänzende, viereckige Täfelchen, wl. in W.; Ca-Salz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca + 5H_2O$, Nädelchen, wl. in W.; *Fuconsäurephenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_5\cdot N_2H_2\cdot C_6H_5$, farblose, viereckige Blättchen, F. 203—204°.

1. Vergleichung von Fucose und Rhodeose.

	$[\alpha]_D$ Grade	Schmelzpunkte					
		Phenylosazon	Phenylhydrazon	Methylphenylhydrazon	Benzylphenylhydrazon	Diphenylhydrazon	p-Bromphenylhydrazon
Fucose (Vff.) . . .	—73—75	158—159 [1]	170—172	177	172—173	198	181—184
Rhodeose (Votoček)	+73—75,2	176,5	172	174	178—179	199	184

[1] Vgl. Günther und Tollens, Liebigs Ann. **271**. 91; Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2585; C. **90**. II. 647.

2. Vergleichung von Fuconsäure und Rhodeonsäure.

	Laktone F. °	Laktone $[\alpha]_D$ °	Zusammensetzung der Salze mit:				Hydrazid F. °
			Ba	Sr	Ca	K	
1.	106—107	+73,0 bis +78,3	$(C_6H_{11}O_6)_2Ba$	$(C_6H_{11}O_6)_2Sr$	$(C_6H_{11}O_6)_2Ca$	$C_6H_{11}O_6K + 1\frac{1}{2}H_2O$	203—204
2.	105,5	−76,3 bis 69,4	do. Eigenschaften gleich	—	—	do.	—

1. Fuconsäure (MÜTHER und TOLLENS). — 2. Rhodeonsäure (VOTOČEK).

III. Über die Vergleichung der Eigenschaften von Fucose und Fuconsäure mit der von VOTOČEK (vergl. C. **1900**. I. 803; **1901**. I. 1042; **1902**. II. 1361) für Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen (s. die vorstehenden Tabellen).

Aus den obigen Zahlen ist zu ersehen, daſs die Übereinstimmung der Eigenschaften von Fucose und Rhodeose, sowie von Fuconsäure und Rhodeonsäure (auſser der entgegengesetzten Drehung des polarisierten Lichts) sehr groſs ist. Die einzige nennenswerte Differenz findet sich bei den FF. der Phenylosazone, doch haben Vff. oben gezeigt, daſs beim Vers., Fucosazon neu darzustellen, nicht dieses, sondern Fucosehydrazon (F. 170—172°) entstanden ist. Vff. bestätigen demzufolge die von VOTOČEK gebrachte Ansicht, daſs die Rhodeose die optische Antipode der Fucose ist; die beiden Zucker sind „Antiloga“ derselben Methylpentose, $C_6H_{12}O_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 306—11. 6/2. [4/1.]; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 67. Göttingen.) VOLLAND.

A. Müther und **B. Tollens**, *Über einige Hydrazone und ihre Schmelzpunkte.* Erhitzt man Xylose, Methylphenylhydrazin, W. u. die zur Erlangung einer gleichförmigen Mischung erforderliche Menge 96%ig. A. 10 Min. auf dem Wasserbade, so scheidet sich *Xylosemethylphenylhydrazon*, $C_5H_{10}O_4 : N_2(CH_3)\cdot(C_6H_5)$, aus, F. 108 bis 110°; ll. in A. und Pyridin, wl. in W., fast unl. in Ä. In Pyridin gel., zeigt es keine Drehung. — Das von VAN EKENSTEIN u. LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 225; C. **96**. II. 705) bereits dargestellte *l-Arabinosemethylphenylhydrazon*, $C_5H_{10}O_4 : N_2(CH_3)\cdot(C_6H_5)$, schied sich aus einer Mischung von Arabinose, W., Methylphenylhydrazin und A. aus; Nädelchen, F. 164° (nach VAN EKENSTEIN und LOBRY DE BRUYN 161°). — In analoger Weise wurde auch das *l-Arabinosediphenylhydrazon*, $C_5H_{10}O_4 : N_2(C_6H_5)_2$, erhalten; weiſse Nädelchen, F. 204—205° (nach NEUBERG 216—218°). Die Abscheidung der Arabinose aus diesem Hydrazon gelingt am besten mit einem Gemenge von Pyridin, A u. W. — MÜTHER hat die in der Literatur angeführten FF. der Hydrazone, Osazone u. Hydrazide, die beim Arbeiten mit Kohlehydraten und Kohlehydratsäuren in Betracht kommen, tabellarisch zusammengestellt (zu beziehen von der E. A. HUTHschen Buchdruckerei).

Vff. berichten zum Schluſs über eine Reihe von Schmelzpunktsbestst., die mit dem von MAQUENNE (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **48**. 771) empfohlenen *Metallblock* ausgeführt wurden. Letzterer enthält die zu untersuchenden Stoffe in kleinen Vertiefungen der Oberfläche u. das Thermometer der ganzen Länge nach bis zu dem betreffenden Punkte der Skala in einem in den Block gebohrten Loche. Bei vergleichenden Schmelzpunktsbestst. mit diesem App. u. dem gewöhnlichen Fläschchen mit Schwefelsäure und eingesenktem Kapillarröhrchen mit Substanz wurden nur kleine Differenzen beobachtet. Der Block MAQUENNE, mit dem sich übrigens weniger angenehm arbeiten läſst, bietet somit gegenüber dem Schwefelsäurefläsch-

chen keinerlei Vorteile. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 311—15. 6/2. [4/1.]; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 72. Göttingen.) VOLLAND.

Léo Vignon, *Über die optische Aktivität der Zellulose und ihrer Nitroderivate.* Vf. hat die optische Aktivität der Nitro- und Thiozellulose zu bestimmen versucht. Die für die Beatst. verwendete Nitrozellulose war eine *Dinitrooxyzellulose* von der Formel $[C_6H_8(NO_3)_2O_5]_3 + C_6H_8(NO_3)_2O_6$, welche durch 24-stündige Einw. eines Gemisches von 38,95 g H_2SO_4, 42,15 g HNO_3 u. 18,90 g W. auf 4 g zuvor gereinigter und bei 110° getrockneter Watte bei 15—16° gewonnen (Entflammungspunkt 214 bis 215°) und durch 5 Minuten lange Behandlung mit einer sd., schwach schwefelsauren Lsg. der gleichen Gewichtsmenge Ammoniumpersulfat in der 50-fachen Menge W. klar l. gemacht worden war. Von dieser Dinitrooxyzellulose lösten sich in 100 g Aceton 4,68 g, in 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Vol. A. und Ä. 1,716 g. $[\alpha]_D = +19{,}3°$ (in A.-Ä.; 0,328 g gel. in 22 ccm), $= +21{,}1°$ (in Aceton; 0,769 g gel. in 20 ccm). — Wss., etwa 1%ig. Lsgg. von *Thiozellulose*, dargestellt nach den Angaben von CROSS, BEVAN u. BEADLE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 275; C. **93**. II. 32), schienen schwach rechtsdrehend zu sein, doch ließen sich sichere Beatst. nicht ausführen, da es nicht gelang, konzentriertere Lsgg. klar zu erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 105—8. 5/2.) DÜSTERBEHN.

K. A. Hofmann und **K. L. Gonder**, *Verbindungen von Wismutsalzen mit Thioharnstoff.* Von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM (Z. f. anorg. Ch. **34**. 62; C. **1903**. I. 699) sind Thiocarbamidderivate des Cu^I, Ag und Th, sowie der Alkalimetalle, von KOHLSCHÜTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1151; C. **1903**. I. 1177) dagegen die entsprechenden Hg- (und Cu^I-) Derivate beschrieben worden. — Die Vff. haben gut charakterisierte Thioharnstoffabkömmlinge des Wismutnitrats und -chlorids dargestellt, mit deren Hilfe vielleicht eine Trennung des Bi vom Polonium der CURIES und dem Radiotellur MARCKWALDS möglich sein wird. — Fügt man gesättigte alkoh. Thioharnstofflsg. zu einer Aufschlämmung von krist. *Wismutnitrat* in A., so scheidet die gelbgrüne Fl. eine *Verbindung* $Bi(OH)(NO_3)_2 \cdot 3CSN_2H_4$ in citronengelben Blättchen ab. Ll. in wenig W. und verd. HCl zu einer gelben Fl., aus der NH_3 und NaOH einen gelblichen Nd. fällen, der sich beim Erwärmen rot, dann rotbraun färbt; mit NaCl entsteht ein citronengelber, im Überschuß des Fällungsmittels l. Nd. — Beim Eintragen von Thioharnstoff in eine 70° w. alkoh. Aufschlämmung von krist. Bi-Nitrat in A. tritt Dunkelrotfärbung und beim Abkühlen Abscheidung von roten, triklinen Prismen ein, die als $Bi(NO_3)_2 \cdot CS \cdot N_2H_3 \cdot 3CSN_2H_4$, d. h. als Thiocarbamidsalz der voranstehenden Verb. aufzufassen sind. Die gelbe Lsg. in w. W. gibt mit wenig NaCl einen gelben, im Überschuß des Fällungsmittels unter Entfärbung l. Nd. — Aus Bi-Nitrat und Thioharnstoff in Ggw. von W. entsteht bei 80° die *Verbindung* $Bi(NO_3)_2(OH) \cdot 5CSN_2H_4$; rote, trikline Kristalle. — Ähnlich dem Nitrat verhält sich *Wismutchlorid* gegen Thiocarbamid. Die gelbgrüne, dann orange, absolut alkoh. Lsg. der Komponenten scheidet zunächst kleine Rosetten ab, welchen später rote, kugelig vereinigte Nadeln einer *Verbindung* $BiCl_3 \cdot 2CSN_2H_4$ folgen. — Selbst in wss. Lsg. hebt das Thiocarbamid die Tendenz des Bi zur B. basischer Salze auf, denn auch in diesem Fall wurde ein Derivat des Trichlorids und nicht des Oxychlorids gewonnen: die *Verbindung* $BiCl_3 \cdot 3CSN_2H_4$. Rot schillernde, doppeltbrechende, monokline Kriställchen; sich später beimengende gelbe Körnchen lassen sich durch w. Eg. entfernen. — Die beiden $BiCl_3$-Doppelverbb. sind in A. und W. fast unl.; verd. HCl löst sie mit grünlichgelber, auf Zusatz von rauchender HCl verschwindender Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 242—45. 23/1. [11/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Julius Berend Cohen und **James Miller**, *Einfluß der Kernsubstitution auf*

die Geschwindigkeit der Oxydation der Seitenkette. I. Oxydation der Mono- und Dichlortoluole. Etwa 1 g eines jeden der zu untersuchenden Isomeren wurde mit verd. HNO_3 im Rohr eine bestimmte Zeit hindurch erhitzt, doch so, daſs die Zeit nicht ausreichte, um eine vollständige Oxydation herbeizuführen; alsdann wurde das Verhältnis der sauren Prodd. zu der unverändert gebliebenen Substanz bestimmt. Das als Luftbad angewandte Gefäſs war ein Zinncylinder, welcher von einem, sd. Steinkohlenteernaphta enthaltenden und mit Kondensator versehenen Zinncylinder umgeben war; die Glasröhren wurden in dem inneren Teil erhitzt, welch letzterer auf nahezu konstanter Temperatur erhalten wurde. — Durch eine Reihe von Verss. wurde festgestellt, daſs die Monohalogenderivate rascher angegriffen werden als die Dihalogenverbb. Von den drei *Monochlortoluolen* wird die Metaverb. am wenigsten rasch u. die Paraverb. am schnellsten oxydiert. Von den *Dihalogentoluolen* ist die 3,5-Verb. am widerstandsfähigsten; es folgen die 2,5- und 2,6-Verb., welche nahezu gleich rasch oxydiert werden, dann die 2,3-Verb. und schlieſslich die 2,4- und 3,4-Verb., die am leichtesten angegriffen werden. — Die Resultate der genannten Verss., in denen HNO_3 das oxydierende Agens ist, sind also vollkommen eindeutig. Die Metaverbb. verzögern und die Paraderivate unterstützen die Oxydation, die Orthoverbb. nehmen eine Zwischenstellung ein. m-Chlortoluol u. 3,5-Dichlortoluol werden von der S. am wenigsten angegriffen, wogegen p-Chlortoluol und 2,4- und 3,4-Dichlortoluol, welche beide ein zur CH_3-Gruppe paraständiges Cl-Atom enthalten, am raschesten oxydiert werden. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 11. 30/1. [20/1.*].)

HENLE.

Humphrey Owen Jones, *Optisch aktive asymmetrische Stickstoffverbindungen. d- und l-Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze.* (Vgl. S. 88. 437.) Die Spaltung der Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze wurde unternommen, um zu zeigen, daſs optische Aktivität bei Stickstoffverbb. unabhängig ist von der Existenz isomerer Verbb. bei dem in Frage stehenden Körper. Die einzigen bisher bekannten optisch aktiven N-Verbb. sind die d- und l-α-Phenylbenzylmethylallylammoniumsalze, und diese sind auch die einzigen fünfwertigen N-Verbb. (ohne asymmetrisches C-Atom), von denen erwiesen ist, daſs sie in wohldefinierten, beständigen isomeren Formen existieren. — *Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodid* wurde dargestellt aus Methyläthylanilin und Benzyljodid, aus Benzyläthylanilin und Methyljodid u. aus Benzylmethylanilin und Äthyljodid. Die Geschwindigkeit, mit welcher die B. des Jodids erfolgt, ist in den genannten drei Fällen merklich verschieden, sie ist am gröſsten im ersten, am geringsten im dritten Fall. Die gebildete Verb., welche in allen drei Fällen dieselbe ist, kristallisiert aus A. in glänzenden Prismen vom F. ca. 140 bis 142°; sie wurde mit Äthylacetat, wenig A. und der äquimolekularen Menge Ag-d- und -l-kampfersulfonat gekocht und das so gebildete d- bezw. l-Kampfersulfonat aus einem Gemisch von trocknem Essigester und Äthylal bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur wiederholt umkristallisiert, bis das Drehvermögen konstant war.

d-Phenylbenzylmethyläthylammonium-d-kampfersulfonat kristallisiert in glänzenden Prismen, hat F. 180—181°, ist swl. in Essigester und Aceton und hat in wss. Lsg. $[M]_D$ = 71,0°. — *l-Phenylbenzylmethyläthylammonium-l-kampfersulfonat* ist von dem d-d-Isomeren in Aussehen und Eigenschaften nicht zu unterscheiden und hat $[M]_D$ = —71,2°. — Das durch Vermischen des d-Kampfersulfonats mit KJ in wss. Lsg. zu gewinnende d-Jodid hat das gleiche Aussehen, dieselbe Kristallform und denselben F. wie das inaktive Jodid; es ist swl. in A. und hat $[M]_D$ = ca. 30°. — Das entsprechende l-Jodid, aus dem l-Kampfersulfonat in analoger Weise zu erhalten, hat $[M]_D$ = ca. 30°. — In Chloroformlsg. erleiden die Jodide Racemisierung, doch ist ihr Molekulargewicht in diesem Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur nahezu normal. — Das inaktive und das linksdrehende Bromid wurden gleichfalls

dargestellt, sie schm. bei 155—156°. Letztgenannte Verb. hat ein höheres spezifisches Drehvermögen als das l-Jodid. — Das im Vergleich mit den aktiven α-Phenylbenzylmethylallylammoniumsalzen geringe Drehvermögen der genannten Salze ist auffallend, da der einzige Unterschied zwischen beiden Verbindungsreihen in dem Ersatz eines Allylradikals durch ein Äthylradikal besteht. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 6—7. 30/1. [20/1.*].) HENLE.

C. Loring Jackson u. **Latham Clarke**, *Über Additionsprodukte mit Dimethylanilin.* Die Neigung des Dimethylanilins zur B. von Additionsprodd. ist zuerst von HEPP (LIEBIGS Ann. **215**. 358), und zwar am 1,3,5-Trinitrobenzol, Pikramid und α-Trinitrotoluol festgestellt worden. — Die Vff. haben die gleiche Beobachtung bisher an mehr als 50 verschiedenen Körpern gemacht, u. zwar auch an solchen, bei welchen sämtliche H-Atome des Benzolkerns substituiert waren. — Als sie sehr konz. Lagg. der betreffenden Substanzen in Dimethylanilin nach kurzer Zeit mit absol. A. fällten, schieden sich die aus je 1 Mol. der Komponenten entstandenen Verbb. gut kristallisiert u. intensiv gefärbt ab. Die Prodd. zerfielen jedoch meist schon nach ganz kurzer Zeit unter Abgabe von Dimethylanilin, so daſs die Best. des F. häufig mit noch feuchtem Material ausgeführt werden muſste. — Auch *Pyridin* u. andere Stickstoffverbb. scheinen gleich dem Dimethylanilin zur B. derartiger Additionsprodd. befähigt zu sein. — Analysiert wurden die *Doppelverbb. von Dimethylanilin* mit folgenden Substanzen: *1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_6Cl_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. Braunrote Prismen aus k. A.; F. 78°; verliert an der Luft sofort Dimethylanilin, ist aber erst nach 4 Tagen unter Hinterlassung von unverändertem $C_6Cl_3(NO_2)_3$ zerfallen. — *1,3,5-Tribrom-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_6Br_3(NO_2)_3 \cdot C_8H_{11}N$. Dunkelbraune Prismen, die sich bei 50° unter Dimethylanilinabgabe zers., aber erst bei viel höherer Temperatur schm.; ist an der Luft in weniger als ½ Stde. völlig dissociiert. — *2-Brom-2,4,6-trinitrotoluol*, $CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_3 \cdot C_8H_{11}N$. Dunkelrote Prismen; F. 120°: — *1,3,4,5-Tetrachlor-2,6-dinitrobenzol*, $C_6Cl_4(NO_2)_2 \cdot C_8H_{11}N$. Orangegelbe Prismen aus Aceton; F. 113°; relativ beständig. — *4-Brom-3,5-dinitrobenzoesäureäthylester*, $C_6H_2Br(NO_2)_2 \cdot COOC_2H_5 \cdot C_8H_{11}N$. Breite, orangerote Prismen; F. 56°. — *1,3,5-Trijod-2,4-dinitrobenzol*, $C_6HJ_3(NO_2)_2 \cdot C_8H_{11}N$. Blaſsgelbe Prismen; F. ca. 160°. — *1,3,5-Trianilino-2,4-dinitrobenzol*, $C_6H(NH \cdot C_6H_5)_3(NO_2)_2 \cdot C_8H_{11}N$. Dunkelbraunrote Prismen; F. 120°. — *Chloranil*, $C_6O_2Cl_4 \cdot C_8H_{11}N$. Abgestumpfte, schmale Prismen, dunkelblau mit Bronzeglanz; F. 105°; die intensiv blauen Lagg. färben sich bald unter Zers. grün; ist verschieden von dem violettblauen Farbstoffe, den GREIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1610; vergl. auch Höchster Farbwerke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 212. 2100, sowie H. WICHELHAUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1952) aus den gleichen Komponenten erhalten hat, und der wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt vorliegender Doppelverb. ist. — *Trichlorchinon*, $C_6HO_2Cl_3 \cdot C_8H_{11}N$. Schmale, abgestumpfte, dunkelblaue, bronzeglänzende Prismen; F. 65°; gegen Lösungsmittel beständiger als das Chloranilderivat; in Aceton, Ä. und Bzl. ohne Veränderung l., jedoch an der Luft zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 176 bis 180. 23/1. 1904. [16/12. 1903.] HARWARD-Univ.) STELZNER.

P. Brenans, *Über ein neues Trijodphenol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 130—33. 5/2. — C. **1904**. I. 266.) DÜSTERBEHN.

A. Rising, *Über die Methyl- und Äthyläther des p-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen.* Durch die Unterss. von TH. ROTARSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3158; C. **1903**. II. 946) über die Schmelzerscheinungen des p-Azoxyanisols veranlaſst, bestätigt Vf. die Widerlegung der von ROTARSKI gezogenen Schlüsse durch SCHENCK u. EICHWALD (vergl. S. 23) in Bezug auf die

Hypothese der flüssigen Kristalle. — Versetzt man eine Mischung von alkoh. p-Nitroanisollsg. u. wss. Salmiaklsg. bei 65° mit Zn-Staub, so scheidet sich aus dem nach bestimmter Zeit erhaltenen, abgekühlten Filtrate *p-Anisolhydroxylamin* (*p-Methoxyphenylhydroxylamin*) ab, das durch Waschen mit Bzl. zu reinigen ist; atlasglänzende, weiſse Schuppen oder flache Nadeln, F. ca. 98°; swl. in k. W. (beim Erwärmen Zers. in p-Nitroso- und p-Azoxyanisol), sl. in A., Ä. und w. Bzl., wl. in k. Bzl. u. PAe. Alkoh. Filtrat u. Bzl.-Waschwasser enthalten neben unverändertem p-Nitroanisol u. *p-Anisidin* wenig p-Anisolhydroxylamin, sowie p-Azo- u. p-Azoxyanisol. — Bei längerer Reduktionsdauer oder höherer Temperatur bildet sich statt Anisolhydroxylamin das in HCl unl. *p-Azoxyanisol* (F. 118,6°; Klärungspunkt 134,8°, analog den Beobachtungen von GATTERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1740; C. **90**. II. 145) neben dem in HCl l. *p-Azoanisol*; lange, dunkelrote Fäden (Chlorhydrat?), F. 158°.

Versetzt man eine alkoh. Lsg. von p-Anisolhydroxylamin mit abgekühlter Eisenchloridlsg., so resultiert das durch Umkristallisieren aus PAe. oder durch Wasserdampfdestillation zu reinigende, ziemlich beständige *p-Nitrosoanisol*; F. 23°. Der von BAEYER u. KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3035; C. **1902**. II. 1106) angegebene F. (32—34°) bezieht sich auf ein unreines Prod. Äquimolekulare Mengen alkoh. Lsgg. von p-Nitrosoanisol und p-Anisolhydroxylamin lieferten übrigens in quantitativer Ausbeute p-Azoxyanisol. — Arbeitet man unter denselben Versuchsbedingungen wie bei der Darst. des p-Anisolhydroxylamins mit p-Nitrophenetol, so entsteht *p-Phenetolhydroxylamin* (*p-Äthoxyphenylhydroxylamin*); weiſse, atlasglänzende Schuppen, F. 91,5—92°; sehr leicht zersetzlich, Löslichkeit analog der des p-Anisolhydroxylamins. — Werden die Bedingungen nicht eingehalten, so resultiert eine Mischung von p-Azo- und p-Azoxyphenetol neben *p-Phenetidin*. — Durch Oxydation des p-Phenetolhydroxylamins mit $FeCl_3$ bildet sich *p-Nitrosophenetol*; groſse blaugrüne, ziemlich beständige Prismen, F. 33—34°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg. und bei gewöhnlicher Temperatur in PAe., fast unl. in W.

Äquimolekulare Mengen von p-Nitrosophenol und p-Phenetolhydroxylamin in alkoh. Lsg gaben *p-Azoxyphenetol* (F. 137,4—137,9°, Klärungspunkt 168—168,5°; nach GATTERMANN [l. c.] F. 134°, Klärungspunkt 165°). Wie p-Azoxyanisol bleibt es beim Behandeln mit 30%ig. alkoh. HCl intakt, während die kleinsten Mengen zugegebenen *p-Azophenetols* die S. tief rot färben. — Schlieſslich hat Vf. das in Blättchen kristallisierende *p,p-Anisolazoxyphenetol* (in alkoh. HCl ohne Rotfärbung l.) aus p-Phenetolhydroxylamin u. p-Nitrosoanisol erhalten; F. (93,5—94°) und Klärungspunkt (149,6°) lagen bedeutend höher als die von GATTERMANN angegebenen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 43—47. 23/1. [16/12. 1903.] Basel. Wissenschaftl. Lab. der Ges. für chem. Industrie.) VOLLAND.

Marussia Bakunin, *Über die Kondensationen bei Gegenwart von Metallen und ihren Chloriden*. In der angegebenen Weise (Gaz. chim. ital. **33**. I. 495; C. **1903**. II. 831) hat Vf. verschiedene Synthesen ausgeführt, über die er berichtet. — Benzylphenol. B. Benzylchlorid und Phenol wurden in Xylol, besser noch in Bzl. oder Chlf. oder A. gel., bei Ggw. von granuliertem Zink am Rückflufskühler 3 bis 5 Stdn bis zum Aufhören der Entw. von HCl-Dämpfen ruhig erhitzt. Man behandelt mit 5, bezw. 10%iger NaOH-Lsg., event. auch nach vorheriger teilweiser Dest., und wurden so Ausbeuten bis über 30% des angewandten Phenols erhalten. Beim Kochen mit Phenyl-p-nitrozimtsäure in Chlf.-Lsg. bei Ggw. von P_2O_5 liefert das Benzylphenol den *Benzylphenoläther* der *Phenyl-p-nitrozimtsäure*, aus Aceton gelbe Prismen, F. 155—156° neben einem anscheinend isomeren *Ester*. Auch mit Benzoesäure reagiert das Benzylphenol mit P_2O_5 in Bzl.-Lsg., ebenso wie die Nebenprodd. bei der Darst. des Benzylphenols, unter B. einer *Verb.* $C_{20}H_{16}O_2$, F. 86—87°,

unl. in W., wl. in PAe., unl. in Soda, bezw. eines *Öles*. — Einw. von Benzylchlorid auf das p-Amidophenol. Beim Erhitzen von 20 g p-Amidophenol mit 20 g Benzylchlorid in alkoh. Lsg. mit Zn wurde eine *Verb.* $C_6H_5ON(C_6H_5CH)_2$, Nadeln, F. 125—126°, zl. in Ä., Chlf., Aceton, unl. in PAe., erhalten. Weitere Mitteilungen über diese und ähnliche Synthesen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 454 bis 460. 20/1. [August 1903.] Neapel. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

M. Barberio, *Einwirkung von Benzylchlorid auf das Naphtol und sekundäre Bildung des Anthracens.* Das Hauptkondensationsprod. bei der Einw. von Benzylchlorid auf α- und β-Naphtol bei Ggw. von Zink oder Chlorzink liefs sich bisher nicht fassen, einmal wegen des lebhaften Verlaufs der Rk., dann wegen der Unlöslichkeit des Rk.-Prod. in NaOH-Lsg. Das dabei auftretende *Anthracen*, bezw. sein Isomeres ist jedenfalls nur ein sekundäres Rk.-Prod. Bezüglich der einzelnen Kondensationsverss. (5 mit β-, 5 mit α-Naphtol, 7 davon bei Ggw. von Zn, 2 bei Ggw. von $ZnCl_2$ u. 1 bei Ggw. von Pyridin) sei auf das Original verwiesen. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 460—66. 20/1. [August 1903.] Neapel. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Marussia Bakunin u. **Michele Barberio**, *Synthese des Benzyl-α-naphtols und seiner Derivate.* Dieselbe gelingt unter Vermeidung einer Zers. der entstehenden Kondensationsprodd. (vergl. vorst. Ref.) bei Ggw. neutraler oder saurer Lösungsmittel. — *Benzyl-α-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)CH_2C_6H_5$. B. Eine Lsg. von 50 g α-Naphtol und 44 g Benzylchlorid wurde in 200 g Bzl. mit granuliertem Zink am Rückflufskühler etwa 3 Stdn. erhitzt. (Ausbeute etwa 30% des Naphtols.) Statt Bzl. kann auch Chlf. oder A., vielleicht auch Essigsäure als Lösungsmittel dienen. Nadelförmige, weifse Prismen, F. 125—126°; sll. in Aceton, Chlf., Ä., CS_2, l. in A. und Bzn., fast unl. in PAe. Die Natur der gleichzeitig entstehenden Nebenprodd. liefs sich noch nicht aufklären. Auch die Darst. des entsprechenden *Acetylproduktes* $C_{10}H_6(OC_2H_3O)CH_2C_6H_5$, dünne weifse Nadeln, F. 87—88°, sll. in Chlf., Ä., CS_2, Bzl., wl. in PAe., fast unl. in W., gelingt bei ½stündigem Erhitzen von 2 g Benzyl-α-naphtol, 1 g Acetylchlorid und 10 g Bzl. weit glatter als ohne Lösungsmittel. In gleicher Weise wurde aus 2 g Benzylnaphtol und 1 g Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. das entsprechende *Benzoylprod.* $C_{10}H_6(OCOC_6H_5)(CH_2C_6H_5)$, aus absolutem A. weifse Nadeln, F. 102—103°, sll. in Bzl., Chlf., Ä., Aceton, wl. in PAe., unl. in W., erhalten, das auch beim Erhitzen von 2 g Benzyl-α-naphtol und 1 g Benzoesäure in Chlf.-Lsg. mit Phosphorsäureanhydrid entsteht. *Benzyl-α-naphtolester* der *Phenyl-p-nitrozimtsäure* $C_{10}H_6(OC_{15}H_{10}O_3N)(CH_2C_6H_5)$. B. Aus 2 g des Benzyl-α-naphtols und 2,2 g Phenylnitro-p-zimtsäure in Chlf.-Lsg. mittels P_2O_5. Aus Aceton lange, gelbe, glänzende Nadeln, F. 155—156°. Analog entsteht aus α-Naphtol u. Phenyl-p-nitrozimtsäure in Chlf.-Lsg. mittels P_2O_5 der *α-Naphtolester* der *Phenyl-p-nitrozimtsäure*, $C_{10}H_7OC_{15}H_{10}O_3N$, aus A. Nadeln, F. 126—127°. Der entsprechende *Salicylester*, aus Benzyl-α-naphtol und Salicylsäure in Chlf.-Lsg. mittels P_2O_5 bereitet, bildet lange gelbe Nadeln, F. 85—86°. *Mononitroprodukt des Benzyl-α-naphtols*, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)CH_2C_6H_5$. B. Aus 4 g Benzyl-α-naphtol in viel Eg. bei 10-minutenlangem Erhitzen mit überschüssiger HNO_3. Gelbliche M., zwischen 80—90° sich zers. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 467—78. 20/1. [August 1903.] Neapel. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Marussia Bakunin und **Gaetano Altieri**, *Synthese des Benzyl-β-naphtols und seiner Derivate.* (Vgl. die vorstehenden Reff.) Bei der direkten Einw. von Benzylchlorid auf β-Naphtol bei Ggw. von Zn liefs sich das entstehende Kondensationsprod. nicht fassen, doch gelang seine Isolierung, ohne dafs bisher die Natur der Nebenprodukte aufgeklärt werden konnte, bei Einw. von a) 50 g β-Naphtol, 43 g

Benzylchlorid und 10 g granuliertem Zink in 200 g Bzl. und b) 200 g β-Naphtol, 180 g Benzylchlorid, 40 g granuliertem Zn und 60 g 96°igem A. *Benzyl-β-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)CH_2C_6H_5$, F. 115—116°, sll. in Ä. u. Aceton, l. in A., Chlf., Bzl., weniger l. in CS_2, unl. in PAe. *Acetylprod.*, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)CH_2C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 5 g Benzylnaphtol und 2,5 g Acetylchlorid in Bzl.-Lsg. am Rückflufskühler. Aus A. Kristalle, F. 40°. *Benzoylprod.*, $C_{10}H_6(OCOC_6H_5)CH_2C_6H_5$. B. a) Bei etwa einstündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzyl-β-naphtol u. Benzoylchlorid in Bzl. b) Bei ½stündigem Erhitzen von 2 g Benzylnaphtol mit 1 g Benzoesäure in Bzl. bei Ggw. von P_2O_5. Aus A. weifse glänzende Nadeln, F. 95—97°. *Benzyl-β-naphtolester der Phenyl-p-nitrozimtsäure*, $C_{10}H_6(OC_{15}H_{10}O_2N)CH_2C_6H_5$. B. Aus Benzyl-β-naphtol u. Phenyl-p-nitrozimtsäure in Bzl.-Lsg. bei Ggw. von P_2O_5. Aus A. Nadeln, F. 145°. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 487—92. 20/1. [August 1903.] Neapel. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

James Dewar und **Humphrey Owen Jones**, *Die chemischen Reaktionen des Nickelcarbonyls. Teil II. Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Synthese von Aldehyden und Anthracenderivaten. Nickelcarbonyl* reagiert weder mit $AlCl_3$ allein, noch mit Benzol allein; läfst man es aber auf ein Gemisch dieser beiden Substanzen einwirken, so erfolgt sofort eine heftige Rk., und es entwickeln sich Ströme von HCl. Auch mit verschiedenen Benzolhomologen wurde die Rk. untersucht, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei 100°. — *Benzol* liefert bei gewöhnlicher Temperatur *Benzaldehyd* und Spuren höher sd. Öle. Bei 100° ist die gebildete Benzaldehydmenge viel geringer, und als Hauptprod. tritt *Anthracen* auf, und zwar in erheblichen Mengen. Der Mechanismus der B. von Anthracen aus Benzaldehyd hat sich nicht aufklären lassen; vermutlich beruht die Reduktion auf der Einw. des durch Zers. des Nickelcarbonyls gebildeten Ni.

Toluol gibt *p-Tolylaldehyd* und *2,6-Dimethylanthracen* (F. 215—216°). — *m-Xylol* liefert *2,4-Dimethylbenzaldehyd* und ein Tetramethylanthracen vom F. 280°, welches wahrscheinlich *1,3,5,7-Tetramethylanthracen* darstellt. — *Mesitylen* liefert nur einen Aldehyd. — *Naphtalin* verhält sich vollkommen abweichend. Weder in der Kälte noch bei 100° wird ein Aldehyd gebildet; dagegen entsteht ein *Kohlenwasserstoff* von der Zus. $C_{16}H_{12}$, und gleichzeitig resultieren ölige oder harzige Substanzen mit sehr hohen Kpp., welche weitere Kondensationsprodd. zu sein scheinen, zumal ihre Menge bei hoher Temperatur eine erheblich gröfsere ist. Der KW-stoff $C_{16}H_{12}$ schm. bei 180—181° und ist wahrscheinlich identisch mit dem von BISCHOFF durch Behandlung von Naphtalin mit CH_2Cl bei Ggw. von $AlCl_3$ erhaltenen Prod., vielleicht auch mit dem aus Ruficoccin oder Coccinin bei der Dest. mit Zinkstaub entstehenden KW-stoff. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 6. 30/1. [20/1.*].) HENLE.

M. Scholtz und **L. Huber**, *Das Verhalten des p-Aminoacetophenons gegen Aldehyde.* Vff. haben festgestellt, dafs die meisten aromatischen Aldehyde mit p-Aminoacetophenon in alkoh. Lsg. nach Zusatz von alkoh. Kalilsg. nach dem Schema:

$$2C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 + 2H_2O$$

reagieren. Dieser Verlauf der Rk. wurde beobachtet beim Benzaldehyd, Toluylaldehyd, Cuminaldehyd, Zimtaldehyd, Anisaldehyd, Piperonol, m- u. p-Nitrobenzaldehyd. Dagegen erwies sich beim Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd u. Vanillin, die je eine Phenolhydroxylgruppe enthalten, die Ggw. von KOH wirkungslos, indem auch ohne Kali dieselben Kondensationsprodd. aus je 1 Mol. Aldehyd und Aminoacetophenon entstanden. — Die Kondensation zwischen Amino- und Aldehydgruppe

kann durch Einw. von SS. leicht wieder rückgängig gemacht werden, so daſs Verbb. entstehen, die den in neutraler Lsg. gebildeten Kondensationsprodd. isomer sind:

$$C_6H_5\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5.$$

Während aus Piperonal und Aminoacetophenon drei Kondensationsprodd. gebildet wurden, konnten Vff. aus Furfurol nur die ölige Verb.: $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_4H_3O$ isolieren, doch entsteht vermutlich auch hier zuerst das Kondensationsprod. aus 2 Mol. Aldehyd, das durch H_2SO_4 eine Spaltung erfährt. Ganz analog liefert Formaldehyd die gut kristallisierende Verb. $CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)_2$, während andere aliphatische Aldehyde ölige, nicht näher untersuchte Prodd. geben.

Versetzt man eine alkoh. Lsg. von Aminoacetophenon und Benzaldehyd mit 10%ig. alkoh. Kalilsg., so bildet sich — unabhängig von den Mengenverhältnissen der Reagenzien — stets das *Kondensationsprod.* $C_{22}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5$ aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. des Aminoketons; gelbe Nadeln aus Pyridin, rote Nadeln aus Eg., F. beider Modifikationen 143—144°; wl. in A. u. den üblichen organ. Lösungsmitteln, l. in h. Pyridin u. Eg.; mit konz. H_2SO_4 feurig rote Färbung. — Mit h. verd. HCl bildet sich das salzsaure Salz des *ω-Benzal-p-aminoacetophenons*, $C_{15}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, die durch W. gelb u. amorph u. augenscheinlich zerlegt werden, ebenso wie durch Erhitzen auf 100°. — Die *Verb.* $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ wird bei Einw. molekularer Mengen Benzaldehyd u. Aminoacetophenon in alkoh. Lsg. ohne Kali bei Zimmertemperatur erhalten; groſse, farblose Nadeln, F. 96°; ll. in A., im feuchten Zustande an der Luft Rotfärbung. — Läſst man p-Toluylaldehyd auf p-Aminoacetophenon in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Kali einwirken, so entsteht die *Verb.* $C_{24}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, gelbe Nadeln, F. 188° (aus Pyridin), swl. in A. — Mittels h. HCl bildet sich das Chlorhydrat der *Verbindung* $C_{16}H_{15}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

Piperonal und p-Aminoacetophenon reagieren mit alkoh. Kali unter B. der *Verb.* $C_{24}H_{17}O_3N = CH_2O_2{=}C_6H_3\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_3{=}O_2CH_2$; gelbe Nadeln, F. 189°; l. in Pyridin, sl. in Aceton, wl. in A.; konz. H_2SO_4 färbt tief violett. — Löst man die Verb. in starker Essigsäure, so entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Aldehyd die *Verb.* $C_{16}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_3{=}O_2CH_2$; rote Nadeln, F. 198—200°; mit konz. H_2SO_4 orangerote Färbung. — Die isomere *Verb.* $C_{16}H_{13}O_3N = CH_2O_2{=}C_6H_3\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ bildet sich aus Piperonal und Aminoacetophenon ohne Kondensationsmittel in alkoh. Lsg.; fast farblose Blättchen, F. 147°; ll. in A. — Zimtaldehyd u. Aminoacetophenon geben bei Ggw. von alkoh. KOH die *Verbindung* $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH{=}CH\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln, F. 191° (aus Pyridin), wl. in A.; konz. H_2SO_4 färbt violettrot. — Cuminaldehyd u. p-Aminoacetophenon reagieren unter denselben Bedingungen unter B. der *Verb.* $C_{32}H_{29}ON = C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH{=}N\cdot CH_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot CH_4\cdot C_3H_7$, gelbe Nadeln, F. 128° (aus A.); konz. H_2SO_4 färbt blutrot. — Anisaldehyd und p-Aminoketon bilden unter dem Einfluſs alkoh. KOH die *Verb.* $C_{24}H_{21}O_3N = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, gelbe Blättchen, F. 191°, wl. in A., durch H_2SO_4 purpurrot. — m-Nitrobenzaldehyd gibt mit p-Aminoacetophenon u. alkoh. Kali die *Verbindung* $C_{22}H_{15}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (sehr feine, verfilzte, gelbe Nadeln, F. 195° aus h. Pyridin, unl. in A., mit konz. H_2SO_4 intensiv gelbe Lsg.), während p-Nitrobenzaldehyd ein ziegelrotes, aus mkr. Nädelchen bestehendes Pulver, $C_{22}H_{15}O_5N_3$, liefert (F. 191—193° aus h. Pyridin).

Bei Einw. von alkoh. Kali auf Salicylaldehyd und p-Aminoacetophenon tritt nur je 1 Mol. in Rk. unter B. der *Verb.* $C_{15}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{=}N\cdot C_6H_4\cdot$

$CO \cdot CH_3$; glänzende, orangegelbe Nadeln, F. 116°, sll. in h. A., l. in H_2SO_4 mit orangegelber Farbe, durch HCl Zers. unter Ausscheidung von Salicylaldehyd. Daſs obige Verb. vorliegt und nicht $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ zeigt sich durch ihre B. auch ohne Zusatz von Alkali. Ein Vers., durch einen Überschuſs von Aldehyd und Erwärmen der alkal. Lsg. zu der Verb. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ zu gelangen, führte nur zur schnelleren B. des einfachen Kondensationsprod. — p-Oxybenzaldehyd und Aminoketon reagieren ebenfalls, auch bei Ggw. alkoh. Kalis, nur unter B. des *einfachen Kondensationsproduktes* $C_{15}H_{13}O_3N$, feine, gelbe, glänzende Nadeln, F. 209°; mit konz. H_2SO_4 orangegelbe Farbe. — Auch Vanillin und p-Aminoacetophenon geben mit oder ohne Zusatz alkoh. Kalis nur das *einfache Kondensationsprod.* $C_{16}H_{15}O_3N = \begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix}\!>\!C_6H_3 \cdot CH{=}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, und zwar aus neutraler, alkoh. Lsg. in Form rein gelber Nadeln, bei Ggw. von Kali in feurig roten Nadeln; F. beider 167° (aus A.), beide mit H_2SO_4 blutrote Färbung. — Furfurol und p-Aminoacetophenon wirken in alkal.-alkoh. Lsg. unter B. eines Öls (wahrscheinlich die *Verb.* $C_4H_3O \cdot CH{=}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot C_4H_3O$), das durch verd. H_2SO_4 in das neutrale, schwefelsaure Salz des *einfachen Kondensationsprod.* $C_{13}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot C_4H_3O$, übergeht; schwefelsaures Salz, gelbe Tafeln (aus W.), die sich oberhalb 240° schwärzen und zers. — Versetzt man eine alkoh. Lsg. des Aminoketons mit 40%ig. Formaldehydlsg., so scheidet sich nach einiger Zeit (anfangs fällt unverändertes, wieder in Lsg. gehendes Aminoketon) eine *Verb.* $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (farblose Nadeln, F. 188° aus A.) aus, die aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Aminoketon unter H_2O-Austritt entstanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 390—97. 6/2. [27/1.] Greifswald. Pharm. Abt. des chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

Friedrich J. Alway, *Über Nitrosobenzoesäuren.* (Vorläufige Mitteilungen.) Im Anschluſs an die Mitteilung über die Darst. von Nitrosobenzoesäureestern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2312; C. **1903**. II. 429) gibt Vf. in der vorliegenden Abhandlung Vorschriften zur Gewinnung von Nitrosobenzoesäuren, die sich in etwas anderer Weise gestaltet, weil diese SS. im Gegensatz zu ihren Estern mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind.

Zur Darst. der *p-Nitrosobenzoesäure*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, fügt man zu einer 6 Mol. Essigsäure enthaltenden Lsg. von p-Nitrobenzoesäure in A. 2 Atome Zn-Staub in kleinen Portionen, gieſst die erhaltene gelbe Lsg. von p-Hydroxylaminobenzoesäure in kalte 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. und erwärmt auf 45°. Der abfiltrierte Nd. wird sodann mit A. ausgekocht, worin sich die gesuchte p-Nitrosobenzoesäure auflöst; gelbes Kristallpulver, färbt sich bei 250° dunkel, ohne zu schm.; swl. in h. A., Eg., Bzl. und Aceton, im frisch bereiteten Zustande dagegen ll. in h. A.; gibt mit NH_3 eine gelbgrüne Lsg.; beim Erhitzen mit Anilin u. Eg. bildet sie *p-Benzoesäureazobenzol*. — Ganz analog vollzieht sich die Darst. von *m-Nitrosobenzoesäure*, $C_7H_5O_3N$; weiſses Kristallpulver; färbt sich beim Erhitzen auf 230° dunkel, ohne zu schm.; bildet mit p-Toluidin *p-Toluolazo-m-benzoesäure*.

Nach derselben Methode wurde auch *m-Nitrosozimtsäure* erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 333—35. 6/2. [18/1.] Chem. Lab. d. Nebraska Wesleyan-Univ. University Place. U. S. A.) HÖNIGSBERGER.

Charles Moureu, *Über die Kondensation der Acetylenester mit den Alkoholen.* (Forts. von C. **1903**. II. 664.) Erhitzt man einen Acetylenester mit der Lsg. eines Natriumalkoholats im korrespondierenden A. am Rückfluſskühler, so entsteht stets ein Gemisch des Diacetals des Acetylenesters mit dem entsprechenden Oxyalkyläthylenester, so daſs also ein Teil des Acetylenesters nur 1 Mol. A. fixiert. Durch

Erhitzen von Phenylpropiolsäureäthylester mit einer alkoh. Lsg. von Na-Äthylat im Rohr auf 125° erhielt Vf. das *Diacetal des Benzoylessigsäureäthylesters*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, in reinem Zustande, Kp_{13}. 153° (korr.), der beim Verseifen die *Benzoyl-β-diacetalessigsäure*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, weiße Kristalle, F. 68° unter Zers., liefert. Ester u. S. färben sich durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. rasch rot infolge der B. des β-Ketonesters, bezw. der β-Ketonsäure.

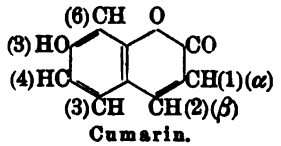
Erhitzt man die reinen oder mit dem β-Oxyalkyläthylenester gemischten β-Acetalester ½ Stunde auf 175°, so gehen sie glatt in die β-Oxyalkyläthylenester über. Dargestellt wurden folgende 6 Verbb.: *β-Amyl-β-methoxyakrylsäuremethylester*, $C_5H_{11} \cdot C(OCH_3) : CH \cdot COOCH_3$, Kp. 232—233° (korr.), *β-Amyl-β-äthoxyakrylsäureäthylester*, $C_5H_{11} \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, Kp. 253—253,5° (korr.), *β-Amyl-β-propoxyakrylsäurepropylester*, $C_5H_{11} \cdot C(OC_3H_7) : CH \cdot COOC_3H_7$, Kp. 279—280° (korr.), *β-Hexyl-β-methoxyakrylsäuremethylester*, $C_6H_{13} \cdot C(OCH_3) : CH \cdot COOCH_3$, Kp. 245—248° (korr.), *β-Phenyl-β-methoxyakrylsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot COOCH_3$, Kp_{14}. 154—155° (korr.), *β-Phenyl-β-äthoxyakrylsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, Kp_{16}. 167—168° (korr.). Diese Ester werden mit Ausnahme des letzten durch $FeCl_3$ nur sehr langsam in die β-Ketonester verwandelt, demnach nur in geringem Maße rot gefärbt. Verd. H_2SO_4 bewirkt bei den 4 aliphatischen Estern glatte B. von β-Ketonestern, bei den beiden aromatischen Estern fast ausschließlich B. von Acetophenon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 206—9. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

Carl Hell u. H. Stockmayer, *Über Anisylphenylpropen*. Im Anschluß an die Arbeiten von HELL u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 204. 1184; C. **1903**. I. 511. 1178) über das Verhalten der Dibromide aromatischer Propenverbb. gegen W., A., Na-Äthylat etc. wurden das 1-Phenyl-1-anisyl-, sowie das 1,1-Diphenyl- und 1-Methyl-1-phenylpropen (vgl. das nachstehende Ref.) in gleicher Richtung untersucht. — Das *Phenylanisylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, ist nach dem Verf. von GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1204) aus Anisol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ zu 81% der Theorie erhältlich; als Nebenprod. bilden sich kleine Mengen des zugehörigen freien Phenols. Die durchsichtigen, stark licht- u. doppelbrechenden, optisch zweiachsigen Kristalle des Phenoläthers schm. bei 61—62° u. gehören nach SAUER wahrscheinlich dem rhombischen System an. — Mit Äthylmagnesiumjodid in Ä. liefern sie eine Doppelverb., deren Zerlegung mit stark gekühltem, angesäuertem W. jedoch nicht zu dem erwarteten Äthylphenylanisylcarbinol, $(C_6H_5) \cdot (CH_3O \cdot C_6H_4)C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, sondern direkt mit einer etwa 50%ig. Ausbeute zu dem um 1 Mol. H_2O ärmeren *1-Phenyl-1-anisylpropen-(1)*, $(C_6H_5)(CH_3O \cdot C_6H_4)C : CH \cdot CH_3$, führt. Blättchen aus Methylalkohol; F. 54°; sd. gegen 312°; ll.; zeigt mit konz. H_2SO_4 Halochromie; unter dem Einfluß von TESLA-Strömen gibt der Dampf grüne Funken, bezw. leuchtet schwach violett. — Mit Brom bildet sich in Chlf. oder Ä. ein Dibromid, das jedoch schon beim Verdunsten des Lösungsmittels unter HBr-Entw. in *1-Phenyl-1-anisyl-2-brompropen-(1)*, $(C_6H_5)(CH_3O \cdot C_6H_4)C : CBr \cdot CH_3$, übergeht. Nadeln aus verd. A.; F. 51—52°; sll. in Lg., Eg., Aceton, CS_2, Ä., Chlf. — Brom wird von dieser Verb. nicht mehr addiert, sondern wirkt substituierend, wobei es anscheinend in den Anisylrest eintritt. Das Prod. wäre demnach als *1-Phenyl-1-bromanisyl-2-brompropen-(1)*, $(C_6H_5)(CH_3O \cdot C_6H_3Br)C : CBr \cdot CH_3$, aufzufassen. Harte Kriställchen aus Methylalkohol; F. 98—99°. — Na-Äthylat wirkt auf das gebromte Propen überhaupt nicht ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 225—30. 23/1. 1904. [30/12. 1903.] Stuttgart. Lab. f. allg. Chem. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

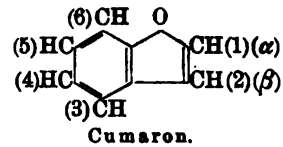
C. Hell und H. Bauer, *Aromatische Propenverbindungen*. III. Mitteilung. *Diphenylpropen und Phenylmethylpropen*. Wie aus den im voranstehenden Ref. mitgeteilten Verss. hervorgeht, verhindert die Anhäufung negativer Gruppen am C_1-

Atom des Propens das Haften von Hydroxyl oder Halogen an dem gleichen Kohlenstoffatom; da sich aber auch das Diphenyl- u. Phenylmethylpropen ganz analog verhalten, scheinen Dibromide des Typus $R_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2$ überhaupt nicht beständig zu sein. — Das von MASSON (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 483; C. **1901**. I. 725) aus Phenylmagnesiumbromid u. Propionsäureester gewonnene *Äthyldiphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, synthetisierten die Vff. aus Benzophenon u. Äthylmagnesiumjodid; Kristalle aus A.; F. 94—95°. — Die Verb. ist im Gegensatz zum Methyläthylphenylcarbinol — beim Erhitzen nicht beständig; auch beim Kochen mit Acetanhydrid liefert sie unter Abspaltung von H_2O *1,1-Diphenylpropen-(1)*, $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_3$, welches man nach dem Verf. von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2647; C. **1902**. II. 587) auch aus $(C_6H_5)_2CO$ u. C_2H_5MgJ direkt darstellen kann. Blättchen aus A.; F. 52°. — Die Einw. von Brom führte zum *1,1-Diphenyl-2-brompropen-(1)*, $(C_6H_5)_2C : CBr \cdot CH_3$. Nadeln aus A.; F. 48—49°; Kp_{12}. 169—170°; l. in A., Ä., Bzl., Chlf.; wird von überschüssigem Brom, wie auch von Na-Äthylat nicht verändert. — Analog ergab das *1-Methyl-1-phenylpropen-(1)*, $(CH_3)(C_6H_5)C : CH \cdot CH_3$ (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2641. 3508; C. **1902**. II. 587. 1319) mit Brom ein Substitutionsprod., das *1-Methyl-1-phenyl-2-brompropen-(1)*, $(CH_3)(C_6H_5)C : CBr \cdot CH_3$. Hellgelbes Öl, dessen Dampf die Augen heftig angreift; Kp_{12}. 114—116°; wird von Na-Äthylat nicht verändert, während überschüssiges Brom unter HBr-Entw. ein dickfl., nicht unzers. destillierbares Öl erzeugt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 230—33. 23/1. 1904. [30/12. 1903.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

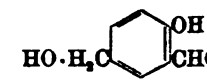
R. Stoermer und **Ed. Oetker**, *Über einen Alkohol des Cumarins und seine Überführung in einen solchen des Cumarons.* Primäre AA. der Cumaronreihe lassen sich anscheinend nur aus dem entsprechenden Cumarinderivaten gewinnen, doch hat auch dieses Verf. mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten zu kämpfen. — STOERMER u. BEHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2455; C. **1901**. II. 884) haben aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und HCl nur 25% der Theorie an *Salicylaldehydalkohol* (I.) erhalten; diese geringe Ausbeute rührt, wie inzwischen gefunden wurde,



Cumarin.

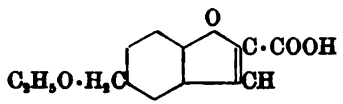


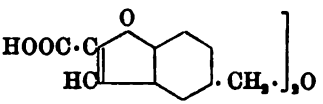
Cumaron.

I. 

davon her, daſs beim Erwärmen des sich primär bildenden Chlormethylderivats mit W. in reichlicher Menge *3,3'-Dialdehydo-4,4'-dioxybenzyläther*, $[(CHO)C_6H_2(OH) \cdot CH_2]_2O$, als Nebenprod. entsteht. Gelbliches, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl; l. in A., Ä., unl. in W. — Durch Behandeln der alkoh.-äth. Lg. mit HCl-Gas geht dieser Äther wie auch der Salicylaldehydalkohol in *4-Chlormethylsalicylaldehyd*, $(ClH_2C)^4C_6H_3(OH)^1 \cdot (CHO)^2$, über. — Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen läſst sich die Ausbeute an Salicylaldehydalkohol auf 50% der theoretischen steigern. — Zur Umwandlung in das *4-Acetoxymethylcumarin*, $C_9H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$, kocht man 20 g des Alkohols mit 15 g Na-Acetat u. 50 ccm Acetanhydrid 6 Stdn., wobei als Nebenprod. Acetoxymethylacetoxycumarsäure zu entstehen scheint. Das Acetoxymethylcumarin ist nur schwierig zu fraktionieren; Blättchen aus A.; Nadeln aus viel W.; F. 108—109°; Kp_{10}. 205—207°; ll. in A., Chlf., Eg.; wl. in W., PAe., Lg., CS_2, CCl_4; riecht cumarinartig. — Die Verseifung der Acetylverb. zum *4-Methylolcumarin* (*Cumarinalkohol*), $C_9H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, gelingt am besten mittels h. rauchender HCl, wobei primär (zu 94% der Theorie) das *4-Chlormethylcumarin*, $C_9H_5O_2 \cdot CH_2Cl$, entsteht. Verfilzte Nadeln aus Bzl. + Lg.

(2 : 1); F. 140—141°; riecht nur schwach; verursacht auf der Haut Brennen. — Durch 2-stdg. Kochen von 3 g Chlorverb. mit 200 g W. erhält man dann 85% der Theorie an Cumarinalkohol. Nädelchen aus W.; F. 150°; riecht nur schwach. — Wird von CrO_3 in Eg. zu *4-Cumarinaldehyd*, $C_9H_5O_2 \cdot CHO$, oxydiert; Nädelchen aus verd. A.; F. 187°; besitzt ebenfalls nur schwachen Geruch. — Oxim, $C_{10}H_7O_2N$. Mikrokristallin. Pulver aus A.; F. 223°. — Semicarbazon, $C_{11}H_9O_2N_3$. Mikrokristallin. Pulver aus A., das bei 305° sintert, aber bei 320° noch nicht geschm. ist. — Durch stärkere Oxydation des Alkohols oder Aldehyds mit CrO_3 bildet sich *Cumarin-4-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_4$. Kristalle aus verd. A.; F. 267—268°; swl. in W., Lg., Bzl. — Methylester, $C_{11}H_{10}O_4$. Weiche Nadeln aus Lg. + wenig Bzl.; F. 174°. — Die Bromierung des Acetoxymethylcumarins in CCl_4 führt unter HBr-Entw. zu einem untrennbaren Gemisch von Dibromid und Monobromderivat, aus welchem bei der Einw. von alkoh. Kalilauge ein Gemenge von *4-Äthoxymethylcumarilsäure* (II.) und dem *alkoh. Äther der 4-Methylolcumarilsäure* (III.) gewonnen wird. Letzteres geht

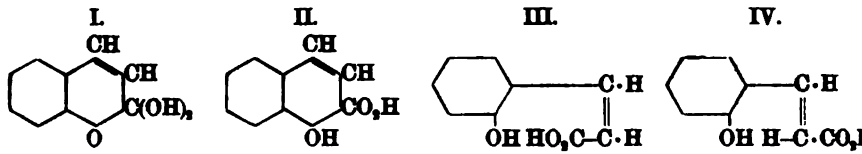
II. 

III. 

beim Auskochen des Rohprod. mit W. zuerst in Lg., ist aber in Bzl. + Lg. (1 : 1) schwerer l. als die S. II.; die amorphe, bei 258—260° schm. M. liefert mit alkoh. HCl, wie auch die Äthoxymethylcumarilsäure, Chlormethylcumarilsäureester Die S. II. scheidet sich aus Bzl. + Lg. in biegsamen Nadeln vom F. 163—164° ab. — Ca-Salz, $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca$. In W. sll. Blättchen. — *4-Chlormethylcumarilsäuremethylester*, $ClH_2C \cdot C_9H_4O \cdot COOC_2H_5$. Monokline Prismen aus Bzl.; F. 65—66°; sll. — Zur Gewinnung der *4-Methylolcumarilsäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot C_9H_4O \cdot COOH$, behandelt man das Gemisch von II. u. III. in A. mit HCl-Gas u. kocht das resultierende, braune Öl 1 Stde. mit 15%ig. wss. KOH. Ausbeute: 28% der Theorie. Mikrokristallin. Pulver aus W.; F. 210°; ll. in A., h. W.; gibt mit w., konz. H_2SO_4 eine permanganatfarbene Lsg., die sich auf Zusatz von W. entfärbt; das Ca-Salz, $(C_{10}H_7O_4)_2Ca$, ist in W. sll. — Oxydiert sich durch 10 Min. langes Kochen mit CrO_3 in Eg. zu *Cumaron-1,4-dicarbonsäure*, $C_6H_4O(COOH)_2$; weifses Pulver aus verd. A., das bei 310° noch nicht schm.; Ausbeute sehr gering. — Die Darst. des *4-Methylolcumarins* (*Cumarylcarbinol*, *Cumaronalkohol*), $C_9H_8O \cdot CH_2 \cdot OH$, gelang weder durch Erhitzen der Methylolcumarilsäure mit Kalk oder NaOH, noch durch Destillieren des Ag-Salzes; erfolgreicher war das Erhitzen des Merkurosalzes im Vakuum bei 10—15 mm Druck. Hierbei bildet sich ein Öl, das zu etwa $^1/_3$ aus dem gesuchten A. besteht, während der Rest des letzteren vom Hg bei der zur Rk. erforderlichen hohen Temperatur katalytisch in *Cumaron-4-aldehyd* und (hauptsächlich) *4-Methylcumaron* übergeführt wird. Der Aldehyd liefs sich durch sein aus A. in Nadeln vom F. 232° kristallisierendes Semicarbazon nachweisen. Der Cumarinalkohol ist ein stark lichtbrechendes, intensiv riechendes Öl vom Kp_{12}. 147—150°, das zu einer bei 26—27° schm. Kristallmasse erstarrt. Die Verb. entfärbt Bromwasser momentan und wird von konz. H_2SO_4 verkohlt. — *Phenylurethan*, $C_9H_9O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Silberglänzende Blättchen aus Lg.; F. 90°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 192—203. 23/1. 1904. [30/12. 1903.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

W. Borsche, *Über die Konstitution der Cumarinsäure.* Das verschiedene chemische Verhalten der beiden isomeren *o-Oxyzimtsäuren* (Cumarinsäure u. o-Cumarsäure) hat man auf zwei Weisen theoretisch zu erklären versucht, einerseits, indem man Differenzen in der Konstitution der beiden SS., andererseits, indem man eine verschiedene räumliche Lagerung der Atome in ihren Molekülen annahm. Nach der ersten Anschauung (cf. ANSCHÜTZ, LIEBIGs Ann. **254**. 181; C. **89**. II. 1018)

ist die Cumarinsäure das cyklische Anhydrid einer „Ortho"-Form der o-Oxyphenylakrylsäure (I.), die Cumarsäure dagegen eine echte Phenolcarbonsäure (II.); nach der zweiten stehen Cumarin- (III.) und Cumarsäure (IV.) in demselben Verhältnis



zu einander, wie Maleïn- und Fumarsäure (vergl. J. WISLICENUS, Abhandlung der Sächs. Ges. der Wissenschaften **24**; C. **87**. 1005). Ist Cumarinsäure der Formel I. entsprechend konstituiert, so ist sie ein Phenolester, kommt ihr dagegen Formel III. zu, so besitzt sie ein freies Phenylhydroxyl, es mußte sich also aus ihrem Verhalten gegen substituierende Agenzien ergeben, welche der beiden Anschauungen zutreffend ist. Bildet sich in einer Lsg. von cumarinsaurem Alkali durch Diazobenzol ein Azokörper, so muß die S. der Formel III., bei Ausbleiben der Kuppelung der Formel II. entsprechen. Der von **Streitberger** ausgeführte Vers. hat nun glatt benzolazocumarinsaures Kalium, resp. *Benzolazocumarin* ergeben, womit Formel III. für die Cumarinsäure experimentell als richtig erwiesen ist. **Bolser** hat fernerhin festgestellt, daß Benzolazocumarin auch aus Benzolazosalicylaldehyd mittels der PERKINschen Synthese gewonnen werden kann. Es muß also die Azogruppe im Benzolkern, in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, enthalten sein. Cumarin- und Cumarsäure besitzen demnach gleiche Struktur und sind als die beiden möglichen stereoisomeren Formen der o-Oxyphenylakrylsäure zu betrachten.

Experimenteller Teil. Die durch Kochen von Cumarin, Kaliumcarbonat und W. erhaltene Lsg. von cumarinsaurem Kalium wurde mit Kaliumcarbonat versetzt, mit Eiswasser gekühlt und Phenyldiazoniumchloridlsg. hinzugefügt. Nach Übersättigung der feurigroten klaren Mischung mit Essigsäure konnte durch Umkristallisieren aus A. das Kuppelungsprod. Benzolazocumarin (glänzende, hellbraune Blättchen, F. 158°) erhalten werden.

Erhitzt man Benzolazosalicylaldehyd (cf. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1325; C. **1900**. I. 1288) mit wasserfreiem Natriumacetat und Natronlauge im Ölbade auf 180° und trägt das Reaktionsprod. in kaltes W. ein, so resultiert neben geringen Mengen einer leichter löslichen Substanz ebenfalls das erwartete Benzolazocumarin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 346—48. 6/2. [25/1.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

Marcel Desfontaines, *Über die α-substituierten β-Methyladipinsäuren*. Nach DIECKMANN geben die β-Methylcyklopentanoncarbonsäureester bei der Einw. von Na-Alkoholat und Jodalkyl wie die Kampfocarbonsäureester Verbb. von der Formel $(CH_2)\overline{CH\cdot CR'(COOR)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2}$, die bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge leicht in die korrespondierenden Adipinsäuren $CR'(COOH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ übergehen. — Die Darst. der α-substituierten cyklischen Ketonester kann entweder mit Hilfe von Na-Äthylat, oder von Natriumdraht in Ggw. von Ä., oder aber mit Hilfe von Natriumstaub in Ggw. von Toluol stattfinden. Das erstere Verf. (Na-Äthylat) gibt gute Ausbeuten u. ist dort mit Vorteil zu benutzen, wo eine Isolierung des cyklischen Esters nicht nötig ist, da ein Teil des letzteren stets durch Ringsprengung in den Adipinsäureester verwandelt wird. Die zweite Methode (Natriumdraht und Ä.) läßt sich gut zur Darst. des *Dimethyl-α,β-cyklopentanoncarbonsäuremethylesters*, Kp_{15}. 105—106°, D^0. 1,065, n_D^{20} = 1,450, *Dimethyl-α,β-cyklopentanoncarbon-*

säureäthylesters, Kp_{15}. 112—113°, D°. 1,030, n_D^{19} = 1,444, *β-Methyl-α-allylcyklopentanoncarbonsäuremethylesters*, Kp_{15}. 114—115°, und *β-Methyl-α-allylcyklopentanoncarbonsäureäthylesters*, Kp_{18}. 139—141°, verwenden. Nach dem dritten Verf. (Schütteln von geschmolzenem Na mit Toluol, Abgießen des letzteren von dem fein verteilten Metall und allmähliches Zufügen des Esters und Jodalkyls) wurden die folgenden Verbb. dargestellt. *β-Methyl-α-äthylcyklopentanoncarbonsäuremethylester*, Kp_{15}. 108 bis 110°, D°. 1,073, n_D^{15} = 1,456. *β-Methyl-α-propylcyklopentanoncarbonsäuremethylester*, Kp_{22}. 138—140°. *β-Methyl-α-äthylcyklopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp_{18}. 119 bis 120°. *β-Methyl-α-propylcyklopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp_{17}. 136—137°. *β-Methyl-α-isobutylcyklopentanoncarbonsäureäthylester*, Kp_{18}. 188—190°.

Beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge gingen diese Ester in die folgenden Adipinsäuren über. *Dimethyl-α,β-adipinsäure*, F. 80°, Kp_{18}. 214—216°; *Dianilid*, F. 158°. *β-Methyl-α-äthyladipinsäure*, F. 97—98°. *β-Methyl-α-propyladipinsäure*, F. 110°. *β-Methyl-α-allyladipinsäure*, F. 104°. Die beiden letzteren SS. sind wl. in W. u. Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 209—11. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

Guyot und **Stoehling**, *Über einige Derivate des Tetramethyldiaminophenyloxanthranols*. Das Tetramethyldiaminophenyloxanthranol läßt sich in gleicher Weise wie mit Bzl., Toluol und Dimethylanilin (HALLER und GUYOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 606; C. **1903**. II. 1180), auch mit Anisol und Phenetol ohne Abspaltung von W. kondensieren. *Anisolverb.*, $C_{31}H_{32}O_3N_2$ (I.), weißes Kristallpulver

I. $C_6H_4<\begin{matrix}OH\cdot C\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\\ OH\cdot C\cdot C_6H_4OCH_3\end{matrix}>C_6H_3N(CH_3)_2$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}OH\cdot C\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\\ OH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5\end{matrix}>C_6H_3N(CH_3)_2$

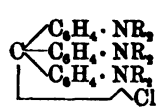
aus Bzl., F. 176°, ll. in Bzl., wl. in A. und Ä., verbindet sich mit je 1 Mol. Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. W. *Hydroxylaminverb.* (III.), weiße Kristalle, F. 203°, l. in Bzl. u. h. A.; *Phenylhydrazinverb.* (IV.), gelbe

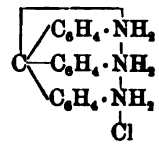
III. $OH\cdot N<\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>\begin{matrix}C\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\\ C\cdot C_6H_4\cdot OCH_3\end{matrix}C_6H_3N(CH_3)_2$ IV. $C_6H_5NH\cdot N<\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>\begin{matrix}C\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\\ C\cdot C_6H_4\cdot OCH_3\end{matrix}C_6H_3N(CH_3)_2$

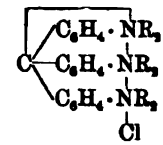
Kristalle, F. 213°, l. in Bzl., wl. in A. — *Phenetolverb.*, $C_{33}H_{34}O_3N_2$ (II.), weiße Kristalle, F. 175°; Chlorzinkdoppelsalz, braunrote Kristalle, F. 199°. *Hydroxylaminverb.*, weiße Kristalle, F. 208°. *Phenylhydrazinverb.*, gelbe Kristalle, F. 186°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 211—13. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

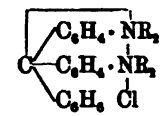
G. v. Georgievics, *Eine neue Formel für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe*. Nach der heute angenommenen Formel der Triamidotriphenylmethanfarbstoffe (I.) wird einer der drei Amidogruppen eine besondere Rolle zugeschrieben. Der Atomkomplex $>C<\begin{matrix}\\ C_6H_4\cdot NR_2\end{matrix}$ wäre danach als die chromophore Gruppe zu betrachten. Dementsprechend sollte eine Veränderung in dem restierenden Teile des Farbstoffmoleküls nur von geringem Einfluß auf die Farbe der Verb. sein. Das ist aber nicht der Fall. Sowohl Anzahl als Stellung aller drei Amidogruppen beeinflussen die Farbe der Rosanilinfarbstoffe bedeutend, und man kann durch Überführung der Farbstoffe in saure Salze oder durch Verwandlung der Amido- in Ammoniumgruppen eine sehr erhebliche, bis zur Farblosigkeit gehende Änderung der Farbe herbeiführen. Versetzt man eine wss. Lsg. von Kristallviolett mit einer Mineralsäure, so findet je nach der Menge der S. eine Farbenänderung nach Grün, Gelb und schließlich bis farblos statt. Die bei diesen Übergängen auftretenden Farben sind genau dieselben wie diejenigen einer mit S. behandelten Malachitgrünlsg. Die Gleichheit der Farben läßt sich auch durch Unters. der Absorptions-

spektren feststellen. Durch allmähliches Ansäuern des Kristallvioletts wird also zunächst eine Amidogruppe chromophor unwirksam gemacht; es sind dann wie im

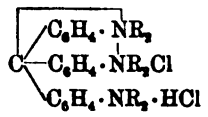
I. 

II. 

III. 

IV. 

Malachitgrün nur noch zwei chromophor wirksame Amidogruppen vorhanden. In den durch S. gelb gewordenen Lsgg. beider Farbstoffe ist nur noch die eine Amidogruppe chromophor wirksam. Derselbe Effekt kann durch Anlagerung von Halogenalkyl an die Amidogruppen bewirkt werden. Der Vf. erteilt nun dem Fuchsin, Kristallviolett und Malachitgrün die resp. Formeln II., III. u. IV. Diese bringen zum Ausdruck, daſs beim Übergang der farblosen Carbinolbase in die Farbstoffe alle paraständigen Amidogruppen in Mitleidenschaft gezogen werden. Bei Anlagerung von 1 HCl an Kristallviolett gelangt man zur Formel V., welche nunmehr konstitutive Analogie mit dem Malachitgrün erkennen läſst.

V. 

Wie HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 752) gefunden hat, sind die mehrsäurigen Carbinolsalze des Kristallvioletts in wss. Lsg. weit weniger dissociiert, als die Farbstoffsalze des Kristallvioletts; das echte Triamidoderivat, obwohl eine schwache Base, vermag also mehr S. zu binden, als das chinoide Ammoniumsalz, dem eine starke Base zu Grunde liegt. Durch den Übergang der normalen Triamidotriphenylmethanbasen in ein Farbstoffsalz geht also das Bindungsvermögen zweier Anilinreste für Salzsäure verloren. Während die heutigen Formeln hierfür keine Erklärung geben, läſst die neue Formel des Kristallvioletts (III.) erkennen, daſs zwei Anilinreste nicht ohne weiteres HCl aufzunehmen vermögen, es müssen hier erst zwei Bindungen gesprengt werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 37—39. 1/2. Bielitz. Staatsgewerbeschule.) PRAGER.

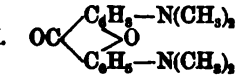
C. Liebermann u. **A. Glawe**, *Über die Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure.* LIEBERMANN hatte kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2929; C. **1903**. II. 1065) mitgeteilt, daſs Dioxytetramethylrosaminsulfosäure beim Kochen mit KOH auffallenderweise eine schwefelfreie Base abscheidet, deren Natur noch aufzuklären war. Vff. haben nun konstatiert, daſs bei dieser Rk. eine interessante Spaltung des Gesamtmoleküls stattfindet u. zwar unter B. von Tetramethyldiaminoxanthon und Brenzkatechinsulfosäure in folgender Weise:

$$C_{23}H_{22}N_2SO_6 + H_2O = C_{17}H_{18}N_2O_2 + C_6H_3(OH)_2SO_3H.$$

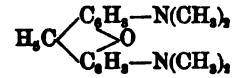
Hierdurch ist der bisher fehlende sichere Beweis geführt, daſs die Sulfurylgruppe bei B. des Farbstoffs in den Protokatechurest und nicht in einen der Dimethylaminophenylreste eingetreten ist, und daſs aufserdem diese Klasse von Farbstoffen einen ganz ähnlichen Zerfall erleidet, wie in der Klasse des Rosanilins, Malachitgrüns, Aurins und Fluoresceïns.

Erwärmt man eine wss. Suspension von Dioxytetramethylrosaminsulfosäure mit KOH auf dem sd. Wasserbade, so lassen sich mittels Eg. zwei Verbb. trennen, die bereits von BIEHRINGER (J. f. pr. Chem. [2] **54**. 230; C. **96**. II. 1111) dargestellt worden sind. Das Hauptprod., aus einer Lsg. in wenig Eg. durch Zusatz von W. erhalten, besteht aus *Tetramethyldiaminoxanthon* (I.); feine Nadeln, F. 240°. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 240°. — Die essigsaure Mutterlauge — schwach

alkal. gemacht — scheidet *Tetramethyldiaminoxanthen* (II.) aus; Nädelchen, F. 113° (nach BIEHRINGER 116°). — Pt-Salz, $C_{17}H_{20}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. — Sowohl die anormale Formel des Pt-Salzes der Xanthonverb. gegenüber der normalen der Xanthenverb.



I.



II.

als auch die oben erwähnte Trennbarkeit durch Eg. sind bei der Xanthonverb. in der Abschwächung der basischen Natur durch den Ketonsauerstoff zu suchen. — Die gleichzeitige B. kleiner Mengen des Tetramethyldiaminoxanthens führen Vff. auf das in der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure in geringer Menge vorhandene Leukoprod. zurück. — Die Ursache des leichten Zerfalls der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure liegt offenbar in der Belastung des vom Protokatechualdehyd herrührenden Benzolkerns mit sauren [2(OH) und $1SO_3H$] Gruppen, weshalb es auch gerade dieser Benzolkern ist, der sich vom Carbinolkohlenstoff losreißt. Um dies näher zu begründen, wurde die von BIEHRINGER dargestellte, zwei Hydroxyle weniger enthaltende Tetramethylrosaminsulfosäure der gleichen Rk. unterworfen. Man erhält das Leukoprod. dieses Farbstoffs statt in Form des Na-Salzes in der noch nicht beschriebenen *Tetramethylrosaminleukosulfosäure*, $C_{23}H_{24}N_2SO_4$, wenn man das Na-Salz aus mit Essigsäure angesäuertem W. umkristallisiert; schwach rötliche Nadeln, deren Lsg. stark fluoresziert. Wird nun die daraus nach BIEHRINGERS Verf. durch Oxydation mit $FeCl_3$ erhaltene Tetramethylrosaminsulfosäure einige Stunden mit 10%ig. KOH im sd. Wasserbade erhitzt, so läßt sich aus dem Reaktionsprod. das K-Salz der *Dimethylaminooxybenzophenonmonosulfosäure*, $SO_3K \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$, isolieren; schwach rosa gefärbte Blättchen. Die Rk. verläuft in ganz analoger Weise wie bei dem oben erwähnten Zerfall der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure nach folgender Gleichung:

$$C_{23}H_{22}N_2SO_4 + 2H_2O = C_{15}H_{15}NSO_5 + C_8H_{11}NO.$$

Auch hier spaltet sich von dem Triphenylcarbinolkohlenstoff ein Phenylrest ab unter B. eines Benzophenonderivates. Diesmal ist es aber nicht der sulfurierte Benzolrest, der ja ohne die 2 Hydroxylgruppen viel fester an dem Carbinolkohlenstoff sitzt, sondern ein jetzt relativ labilerer Dimethylaminophenolrest. Bemerkenswert ist, daß die Farbstoffe, nicht oder viel schwerer deren Leukoprodd., diese Spaltungsrkk. zeigen. Vff. haben zum Schluß eine Tabelle aufgestellt, die — wenn man den Farbstoffen chinoide Formeln gibt — zeigt, wie die Spaltung stets durch die doppelte Bindung geht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 203—10. 23/1. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) VOLLAND.

Robert E. Schmidt, *Über Anthrachinon-α-sulfosäuren.* Durch die Veröffentlichung ILJINSKYS (S. 290) veranlaßt, beansprucht Vf. auf Grund der Patentanmeldung F. 17100, ausgelegt am 15. Okt. 1903, für sich und die Elberfelder Farbwerke die Priorität der ersten Veröffentlichung betreffs der katalytischen Wirkung kleiner Mengen Quecksilber bei der Darst. obiger α-Monosulfosäure. Er hat festgestellt, daß bei Sulfierung des Anthrachinons geringe Mengen Quecksilber oder Hg-Salze den Eintritt der Sulfogruppen nicht wie gewöhnlich in β- (m-), sondern ausschließlich oder fast ausschließlich in α- (o-) Stellung bewirken. Man erhält so, analog der Beobachtung von ILJINSKY, bei gelinder Sulfierung Anthrachinon-α-monosulfosäure, bei stärkerer Sulfierung ein Gemisch von Anthrachinon-1,5- und -1,8-Disulfosäure.

Anthrachinon-α-monosulfosäure entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemisches von 100 g Anthrachinon mit 1 g Merkurosulfat und 120 g Oleum von 20% SO_3 auf

150°. — K-Salz, glänzende, hellgelbe Blättchen. — Zur Darst. der *1,5- und 1,8-Disulfosäure* werden 100 g Anthrachinon mit 1 g Quecksilberoxyd und 200 g Oleum von 40—45% SO_3 auf 130° erhitzt, wobei sich 1,5-Disulfosäure abscheidet, während die 1,8-Säure gelöst bleibt. — Neutrales K-Salz der Anthrachinon-1,5-disulfosäure (aus h. wss. Lsg. mittels KCl-Lsg. erhalten), quadr. Blättchen; K-Salz der 1,8-Säure lange feine Nadeln mit Kristallw.; Na-Salze gleichfalls kristallinisch. — **K. Thun** hat festgestellt, daſs beim Kochen fein verteilter Nitroanthrachinonderivate mit 10%ig. Natriumsulfitlsg. ein glatter Austausch der Nitrogruppe durch die Sulfogruppe stattfindet: Aus α-Mononitroanthrachinon entsteht Anthrachinon-α-monosulfosäure, aus 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon die 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure, aus der Claussschen sog. α-Nitroanthrachinonsulfosäure (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1514; C. **82**. 715, wobei Konstitutionsformel in 1-Nitro-6-sulfo zu ändern ist) *Anthrachinon-1,6-disulfosäure*, aus der Claussschen sog. β-Nitroanthrachinonsulfosäure (l. c.; Konstitutionsformel zu ändern in: 1-Nitro-7-sulfo) Anthrachinon-1,7-disulfosäure, aus α-Nitroalizarin die sog. *Alizarinpurpursulfosäure* von v. Perger.

Die von Iljinsky (l. c.) erwähnte Umwandlung in die entsprechenden Oxyanthrachinone läſst sich durch Erhitzen der betreffenden Sulfosäure mit 1—2 Tln. Kalk u. 10—20 Tln. W. auf 180—200° bewirken. Die 1,5-Säure liefert *Anthrarufin*, die 1,8-Säure *Chrysazin*. — Beim Erhitzen der SS. mit NH_3 oder primären Alkylaminen in wss. Lsg. erhält man Aminoanthrachinon, bezw. Alkylaminoanthrachinone, z. B. aus 1,5-Anthrachinondisulfosäure mit 5%ig. Monomethylaminslg. durch Erhitzen im Rohr auf 190° *s-1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon*, metallisch glänzende Kristalle. Als Zwischenprodd. entstehen durch halbe Substitution *1,5-, bezw. 1,8-Methylaminoanthrachinonsulfosäuren*, $C_{14}H_6O_2{<}^{NH\cdot CH_3}_{SO_3H}$. Erhitzt man die Anthrachinon-α-sulfosäuren mit methylalkoh. KOH, so bilden sich die betreffenden Methoxyanthrachinone; beim Erhitzen mit Phenolkaliumlsg. die noch unbekannten *Phenyläther der Oxyanthrachinone* (nach Verss. von **P. Nüesch**.) — Beim Behandeln mit Zn-Staub und NH_3 wird die Anthrachinonmonosulfosäure (nach Verss. von **P. Tust**) zur *Anthracen-α-monosulfosäure* reduziert, die beim Schmelzen mit Ätzalkalien das bisher nicht bekannte *α-Anthrol* liefert; schwach gelb gefärbte, glänzende Blätter, F. ca. 152°. — Versetzt man 1 Tl. anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium mit 20 Tln. Oleum von 80% SO_3 bei 30—35°, so findet glatt Oxydation zu einer neuen *Purpurinsulfosäure (1,2,4-Trioxyanthrachinon-5 oder 8-sulfosäure)* statt. — Durch Nitrieren der Anthrachinon-α-monosulfosäure in schwefelsaure Lsg. mittels HNO_3 bei 80 bis 90° scheidet sich die *1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure* ab (schöne Kristalle; K-Salz rhombisch), während die mitentstandene 1,8-Nitrosulfosäure in Lsg. bleibt. (K-Salz Nadeln).

Bei Reduktion der Nitrosulfosäuren entstehen leicht die *1,5-* und *1,8-Aminoanthrachinonsulfosäuren*, die sich in W. mit orangebrauner Farbe lösen und nach Zusatz von HCl farblose Kristalle abscheiden (wahrscheinlich intermolekulares Salz der Aminosulfosäuren). Na-Salz der 1,5-Aminoanthrachinonsulfosäure bildet lange, flache, rotbraune Kristalle. — Die Aminosulfosäuren lassen sich diazotieren u. mit Phenol und Aminen kuppeln. Beim Erhitzen mit Kalkmilch erhält man 1,5- und 1,8-Aminooxyanthrachinon; beim Erwärmen mit Methylamin auf 50—70° *1,5- und 1,8-Monomethyldiaminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2{<}^{NH\cdot CH_3\ (1)}_{NH_2\ (5\text{ od. }8)}$, während bei stärkerem Erhitzen auf 150—170° auch die Sulfogruppe durch den Methylaminrest ersetzt u. s. 1,5-, bezw. 1,8-Dimethyldiaminoanthrachinon gebildet wird. — Vf. führt noch verschiedene Darstst. derartiger Anthrachinonderivate, die zum Teil schon in den Patenten 136777, 136778, 139581, 144634 der Elberfelder Farbenfabriken (vergl. C. **1902**. II. 1372. 1375; **1903**. I. 679; II. 750) genau beschrieben sind, auf und er-

wähnt zum Schluſs, daſs durch Einw. von neutralen Alkalisulfiten auf Nitroanthrachinonsulfosäuren die eingangs beschriebenen 1,5-, bezw. 1,8-Anthrachinonsulfosäuren entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 66—72. 23/1. 1904. [18/12. 1903.] Elberfeld. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.) Volland.

M. Dünschmann, *Über Anthrachinon-α-monosulfosäure.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung von Iljinsky (vergl. S. 290), daſs beim Sulfonieren von Anthrachinon bisher nur β-Sulfosäuren entstanden seien u. zeigt, daſs beim Sulfonieren auf „Blaustich" auſser den β-Sulfosäuren auch die α-Monosäure — wenn auch in geringerer Menge — gebildet wird. Die Reindarst. der letzteren wird dadurch erschwert, daſs im Reaktionsprod. ein Gemenge der verschiedensten Sulfosäuren vorliegt, deren Löslichkeitsverhältnisse zum Teil sehr nahe liegen. Hat man gröſstenteils das „Silbersalz" (Na-Salz der β-Monosulfosäure) entfernt, so enthält die Endlauge wesentlich nur noch die 2,7-Disulfosäure. Die mittlere Fraktion ist ein Gemenge von 2,6-anthrachinondisulfosaurem mit α- und β-anthrachinonmonosulfosaurem Natrium u den Na-Salzen von Oxyanthrachinonsulfosäuren. Gibt man nun einer heiſs gesättigten Lsg. dieses Salzgemenges 45%ig. NaOH zu und läſst auf 50—55° abkühlen, so scheidet sich 2,6-disulfosaures Natrium gröſstenteils aus, während die Mutterlaugen α-monosulfosaures Natrium enthalten; goldgelb schimmernde Blättchen. Letzteres ist im reinen Zustande bedeutend schwerer l. als das „Silbersalz". — Versetzt man α-Salz mit NH_3 u. Zn-Staub, so entsteht eine tief rotgelbe Färbung, während β-Salz im gleichen Falle eine braungelbe Färbung gibt. — Durch Erhitzen des Salzes mit Kalkmilch unter Druck bildet sich Erythroxyanthrachinon (vergl. Verf. D.R.P. 106505; C. **1900**. I. 741), wodurch der Nachweis der α-Stellung erbracht war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 331—33. 6/2. [28/1.] Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.) Volland.

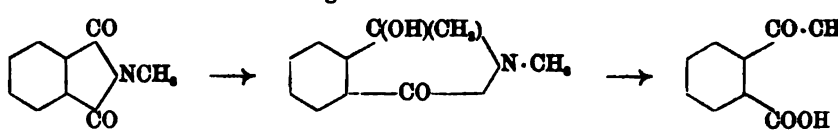
A. Peratoner und **A. Tamburello**, *Identität der Larixinsäure Stenhouses mit Maltol.* (Gaz. chim. ital. **33**. II. 478—82. — C. **1903**. II. 1280.) Roth-Breslau.

N. Gaidukov, *Über den braunen Algenfarbstoff (Phycophäin und Phycoxanthin).* Die Unterss. des Vfs. bestätigen die Befunde von Ad. Hansen (Arbb. d. Botan. Inst. Würzburg **3**. Nr. 11), nach denen der braune Farbstoff der Phaeophyceen, Phycophäin, auſser der Endabsorption des blauen Endes noch ein Absorptionsband zwischen den Linien *b* und *F*, das vom Vf. quantitativ nachgewiesen wurde, besitzt, und die im Alkoholauszug der braunen und blaugrünen Algen sich findende braune Färbung nicht von einem besonderen Farbstoff „Phycoxanthin" herrührt, wie verschiedene Forscher angenommen haben, sondern dadurch entsteht, daſs etwas Phycophäin mit in Lsg. geht. Phycophäin ist nicht nur in sd. W., sondern auch in k. W. und in verd. A. l., wird aus trockenen Algen durch 97%ig. A. nicht gel., aus nassen Algen jedoch deshalb, weil der A. verdünnter wird. Phycoxanthin existiert bei den Phycophyceen nicht; man hat damit ein Gemisch von Phycophäin mit Carotin, bezw. Chlorophyll und Carotin bezeichnet. Vf. bezeichnet Phycophäin mit dem Namen *„braunes Phycochrom"* und rechnet unter Veränderung des Begriffes „Phycochrom Nägeli" zu der Phycochromgruppe die aus den Chromatophoren der toten Algen neben Chlorophyll und Carotin erhältlichen Farbstoffe. Die aus den Algen isolierten Farbstoffe sind nicht immer mit den in den Chromatophoren befindlichen identisch, da die grüne Fluoreszenz des Wasserauszuges von Dictyota dichotoma, die im lebenden Zustande fluoresziert und auſser den oben erwähnten Absorptionsbändern noch ein Band bei λ 545 besitzt, bald nach dem Filtrieren verschwindet, und der im Auszug befindliche braune Farbstoff nur noch die Absorption des Phycophäins zeigt. Auch in den Rhodophyceen ist Phycophäin enthalten. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 535—39. 28/1. 1904. [23/12. 1903.].)

Mach.

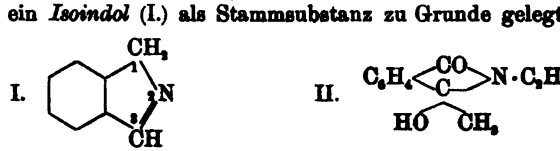
Martin Freund, *Über Indolfarbstoffe.* Vf. weist darauf hin, daſs einige der kürzlich von RENZ und LOEW (vgl. S. 462) beschriebenen Verbb., die durch Kondensation von Aldehyden (1 Mol.) mit Methylketol (2 Mol.) entstehen, schon früher vom Vf. in Gemeinschaft mit **G. Lebach** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 308; C. **1903**. I. 588) erhalten worden sind. Inzwischen hat letzterer die Verss. fortgesetzt und folgende Verbb. erhalten: *Jodmethylat des p-Dimethylaminobenzylidenmethylketols*, $J(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_9H_8N)_2$, weiſse Nädelchen, F. 181—182°. — *o-Oxybenzylidendimethylketol*, $(OH)C_6H_4 \cdot CH(C_9H_8N)_2$, weiſse Nädelchen, F. 230—231°. — *o-Oxybenzylidenmethylketolchlorhydrat*, $(OH)C_6H_4 \cdot CH(C_9H_7N) \cdot HCl$, rötliche Blättchen, F. 202°. — *o-Nitrobenzylidendi-N-äthylmethylketol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_9H_7 \cdot N \cdot C_2H_5)_2$, hellgelbe Nädelchen, F. 220—221°. — *o-Oxybenzylidendi-N-äthylmethylketol*, $(OH)C_6H_4 \cdot CH(C_9H_7N \cdot C_2H_5)_2$, weiſse Nadeln, F. 229°. — *o-Chlor-p-dimethylaminobenzylidendi-N-äthylmethylketol*, $\begin{matrix} Cl \\ (CH_3)_2N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 \cdot CH(C_9H_7N \cdot C_2H_5)_2$, weiſse Nadeln, F. 219°. — *Valerylendimethylketol*, $C_4H_9CH(C_9H_8N)_2$, weiſse Nadeln, F. 157°. — *Piperonylendimethylketol*, $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH(C_9H_8N)_2$, weiſse Nadeln, F. 213°. — *Piperonylenmethylketolchlorhydrat*, $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH(C_9H_7N)HCl$, rötlichbraune, glänzende Schuppen, F. 194°. — *Piperonylendi-N-äthylmethylketol*, $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH(C_9H_7N \cdot C_2H_5)_2$, weiſse Nadeln, F. 175°. — Vf., der über diese Körper und die daraus erhaltenen Farbstoffe noch ausführlich berichten wird, behält sich weitere Verss. nach dieser Richtung vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 322—23. 6/2. [20/1.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. des phys. Vereins.) VOLLAND.

Franz Sachs u. **Al. Ludwig**, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Phtalimide.* Durch die Publikationen von BÉIS (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 575; C. **1903**. II. 1110) und BOUVEAULT (vgl. S. 257) sahen sich die Vff. veranlaſst, die bisherigen Resultate einer Unters. mitzuteilen, welche die Einw. von magnesiumorganischen Verbb. auf alkylierte Phtalimide zum Gegenstand hat. Die Resultate stimmen mit denjenigen der beiden französischen Forscher überein. Es hat sich ergeben, daſs die genannte Rk., deren Verlauf theoretisch nach drei verschiedenen Möglichkeiten erfolgen kann, in fast allen untersuchten Fällen im Sinne des folgenden Schemas:



vor sich geht, wonach sich nur 1 Mol. der Magnesiumverb. (auch bei Anwendung eines Überschusses) in der üblichen Weise an eine der Carbonylgruppen des betreffenden Phtalimids anlagert. Die Spaltung der erhaltenen (Mg-freien) Additionsverbb. durch HCl führt zu meist bekannten o-Acylbenzoesäuren. Einige der erhaltenen Additionsverbb. sind, wohl infolge des Benachbartseins von Hydroxyl und Aminstickstoff an demselben C-Atom, sehr unbeständig.

Experimenteller Teil. Äthylphtalimid und Methylmagnesiumbromid liefern in äth. Lsg. *2-Äthyl-3-oxyisoindolinon-(1)*, $C_{11}H_{13}O_2N$ (II.) — die Nomenklatur, welcher ein *Isoindol* (I.) als Stammsubstanz zu Grunde gelegt ist, ist der in



der Indolreihe üblichen nachgebildet —; Blättchen aus W. von 70°; F. 93—94°

unter Zers.; ll. in organischen Mitteln aufser in Ä., zers. sich nach kurzer Zeit im Exsikkator über H_2SO_4; *2,3-Diäthyl-3-oxyisoindolinon-(1)*, $C_{12}H_{15}O_2N$, entsteht in derselben Weise bei Anwendung von Äthylmagnesiumbromid; rhombische Würfel aus W.; F. 129—130°; ll.; beständiger als die vorige Verb. — Äthylphtalimid und Phenylmagnesiumbromid führen zu *3-Phenyl-3-oxyisoindolinon-(1)*, $C_{16}H_{15}O_2N$; prismatische Nadeln aus verd. Aceton oder A., F. 166—167°; gibt beim Erhitzen mit HCl auf 120° ein beständiges Chlorhydrat, $C_{16}H_{15}O_2N$; F. 189° unter Zers.; beim Erhitzen mit HCl auf 160—170° findet Spaltung statt unter B. von *o-Benzoylbenzoesäure* (F. 127°).

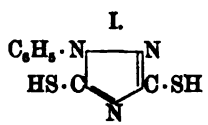
Im Anschlufs an die Unters. des Phtalimids haben die Vff. auch das Verhalten der alkylierten Derivate des *Saccharins* zu untersuchen begonnen; die Rk. scheint hier in dem abweichenden Sinne zu verlaufen, dafs 1 Mol. Saccharin sich mit zwei Mol. der magnesiumorganischen Verb. vereinigt. Die erhaltenen Verbb., welche vermutlich als Monoalkylsulfonamide von tertiären AA. aufzufassen sein werden, konnten ihrer Beständigkeit gegen SS. wegen noch nicht abgebaut werden, so dafs ein Einblick in ihre Konstitution noch nicht möglich war. — *Verbindung* $C_{13}H_{21}O_3NS$ in quantitativer Ausbeute aus Äthylsaccharin (F. 93—94°) und Äthylmagnesiumbromid erhalten, bildet Rhomboeder vom F. 99—100°. — *Verbindung* $C_{21}H_{21}O_3NS$ analog aus Äthylsaccharin und Phenylmagnesiumbromid dargestellt; Kristalle aus A., F. 184—185°; l. in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 385—90. 6/2. [27/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

H. Bucherer, *Zur Kenntnis der Zink-Kalkküpe.* Unter Bezugnahme auf die Publikation von BINZ und WALTER (s. S. 101) erklärt der Vf., dafs er den von diesen Autoren angenommenen Verlauf der *Indigoverküpung* nicht für unmöglich, wohl aber für unwahrscheinlich halte. Insbesondere wird durch die Überführbarkeit des *Indigos* in Indigweifs mittels wasserfreien Zinkstaubs in Naphtalin bewiesen, dafs auch ohne vorherige Addition von Alkali eine Verküpung des Indigos möglich ist. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 24—25. 15/1. Dresden.) PRAGER.

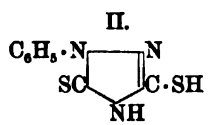
Hans und Astrid Euler, *Über die Bildung von aliphatischen Isonitrosoverbindungen und Osotriazolen aus β-Aminocrotonsäureester.* (Arkiv för Kemi **1**. 111—26. Aug. [9/9.] 1903. Stockholms Högskola. — C. **1904**. I. 357 u. 358.) VOLLAND.

S. F. Acree u. O. W. Willcox, *Über 1-Phenyl-3,5-dithiourazol.* Aus den von ACREE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3139; C. **1903**. II. 1071) dargelegten Gründen sind Phenylurazol und 1-Phenyl-3-thiourazol als Ketoenole aufzufassen; es war deshalb zu vermuten, dafs 1-Phenyl-3,5-dithiourazol ein Dienol (I.) sein und sich wie eine starke zweibasische S. verhalten würde. Bei der Titration in Gegenwart von Phenylphtaleïn verbrauchte die Substanz, welche auch ein Monosilbersalz bildet, jedoch nur ein Mol. Alkali; dies deutet darauf hin, dafs auch hier ein Ketoenol (II.) vorliegt. — Als 3 g Chlorthionkohlensäureester, den die Vff. nach der KLASONschen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2384) aus Thiophosgen und alkoh. Kali mit nur geringer Ausbeute erhielten, mit 4 g Phenylthiosemicarbazid in 100 ccm Aceton 2 Stdn. gekocht wurden, dann das Solvens verdunstet, der Rückstand in A. gel. und mit W. gefällt wurde, schied sich das *α-Thioncarbäthoxy-1-phenyl-3-thiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot OC_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, als Nd. ab, der, aus A. umkristallisiert, bei 172° unter Zers. schm. — Durch 7stünd. Erwärmen mit etwas mehr als der berechneten Menge wss. NaOH ging

I.

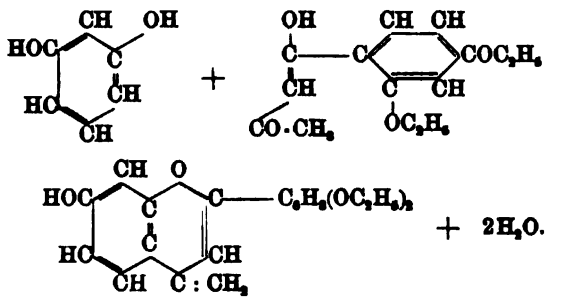


II.



dieser Ester in *1-Phenyl-3,5-dithiourazol*, $C_8H_7N_2S_2$, über. Kristalle aus A., F. 181°; färbt sich beim Aufbewahren gelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 184—85. 23/1. [1/1.] Utah. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Carl Bülow und **Const. Sautermeister**, *Die Synthese des Nencki-Sieberschen Resacetеins.* Vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 730; C. **1903**. I. 839) hatte BÜLOW durch eine eingehende analytische Unters. des von NENCKI u. SIEBER (J. f. pr. Chem. [2] **23**. 541) zuerst dargestellten *Resacetеins* den Beweis erbrachte, daſs diese Verb. ein Benzopyranolderivat ist, demzufolge es als *2-(2',4'-Dioxyphenyl-4-anhydromethyl-7-oxy-(1,4-benzopyranol)* zu bezeichnen



ist. Es ist den Vff. nun gelungen, diese Auffassung durch eine Synthese der fraglichen Verb. aus 2,4-Diäthoxybenzoylaceton und Resorcin weiter zu stützen. Das nach der nebenstehenden Rk. (vgl. die Gleichung) erhaltene Prod. muſs natürlich noch entalkyliert werden.

Experimenteller Teil. I. Zur Charakteristik des *2,4-Diäthoxybenzoylacetons*, $C_{14}H_{18}O_4$. Diese Verb. stellt man am besten nach dem Verf. des DRP. 49542 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 40) aus Diäthoxyacetophenon und Essigsäureester in abs. Ä. durch Einw. von Na dar; sie wird in Form ihres Cu-Salzes, $C_{28}H_{34}O_8Cu$, graugrüne Blättchen vom F. 171°, abgeschieden; liefert a) mit einer aus Anilin bereiteten, wss. Diazoniumlsg. bei Ggw. von Na-Acetat [*Anilinazo-*]*2,4-diäthoxybenzoylaceton*, $[C_6H_5 \cdot N : N] \cdot CH(COCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_2(OC_2H_5)_2$, viereckige, gelbe Nadeln aus A., F. 82—83°; ll. in A., Ä. und Bzl., unl. in W. und Lg.; b) mit salzsaurem Hydroxylamin in wss.-alkoh. Lsg. in der Siedehitze *3-Methyl-5-diäthoxyphenyl-[isoxazol]*, $C_{14}H_{17}O_3N$; Nadeln aus A., F. 126,5°; ll. in A., Bzl. und Chlf., weniger in Ä., fast unl. in W. und Lg.

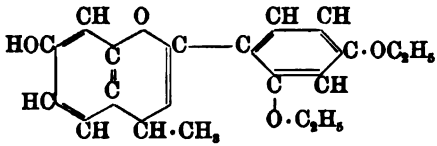
II. Benzopyranolkondensation. Durch Kondensation von 2,4-Diäthoxybenzoylaceton und Resorcin in der für die Synthese von Benzopyranolderivaten typisch gewordenen Weise der Einleitung von trockenem HCl in die eisessigsaure Lsg. der Ausgangsprodd. erhält man das *Hydrochlorid des 2-(2',4'-Diäthoxyphenyl-)4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols]* (vgl. die obige Gleichung), $C_{20}H_{20}O_4 \cdot HCl$: orangerote Kristalle aus einem Gemenge von A. und konz. HCl; F. 235° unter Zers. und vorheriger Schwarzfärbung; enthält kein Kristallwasser und verliert einen Teil seines HCl-Gehalts beim Liegen an der Luft oder im Vakuumexsikkator; l. in w. Eg. mit dunkelgelber Farbe u. grüner Fluoreszenz; durch Behandlung in alkoh.-wss. Lsg. mit Na-Acetat geht es über in das freie *2,(2',4'-Diäthoxyphenyl-)4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]* oder *Resacetеindiäthyläther*, $C_{20}H_{20}O_4$; zinnoberrote Nadeln aus verd. A.; schm. zwischen 77—81°; unl. in W., wl. in k. Ä., sonst ll. — Pikrat, $C_{20}H_{20}O_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, goldgelbe Nadeln; swl. in W., A., Ä. und Bzl., ll. in sd. Pyridin; zers. sich gegen 235° unter vorheriger Schwarzfärbung. — Sulfat, $C_{20}H_{20}O_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, entsteht durch Versetzen der h. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats mit verd. H_2SO_4 im Überschuſs; verliert sein W. durch längeres Erhitzen im Toluolbad; F. 215—217° unter vorheriger Sinterung und Dunklerfärbung. — Chlorplatinat, $(C_{20}H_{20}O_4)_2 \cdot H_2PtCl_6$; orangegelbe Nadeln. — *2-(2',4'-Diäthoxyphenyl-)*

4-anhydromethyl-7-oxy-8-nitroso-[1,4-benzopyranol], $C_{20}H_{19}O_5N$, wird durch Zusatz von wss. Na-Nitritlsg. zu einer essigsäurehaltigen Lsg. des Chlorhydrats des neuen Benzopyranols erhalten; bronzeglänzende Kristalle aus verd. A., schm. zwischen 170—178°; l. in A., Eg. in Pyridin, wl. in Ä. u. Bzl., fast unl. in Lg. und W. — *2-(2',4'-Diäthoxyphenyl-)4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{22}H_{22}O_6$, entsteht in nur mäfsiger Ausbeute beim Erhitzen des Benzopyranols mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluſs; granatrote, sechsseitige Täfelchen; verflüssigt sich zwischen 228—242°; unl. in A., Ä. und Lg., wl. in Chlf. und Bzl., ll. in h. Pyridin, sowie in konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

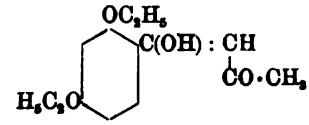
2-(2',4'-Diäthoxyphenyl-)4-methyl-7-oxy-[1,4-benzopyran], $C_{20}H_{22}O_4$ (I.), erhält man durch 8-stündiges Erhitzen der Benzopyranolbase mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lsg.; weiſse, amorphe Substanz; schm. zwischen 125—147°; unl. in W. und Lg., sonst ll.; zeigt beim Reiben stark elektrische Eigenschaften u. oxydiert sich leicht oberflächlich. — Acetylverb., $C_{22}H_{24}O_5$, kann durch analoge Reduktion der Acetylverb. des Benzopyranols (vgl. oben) erhalten werden; amorph; schm. zwischen 100 bis 118°; unl. in W. und Lg., sonst ll.; wird beim Reiben ebenfalls stark elektrisch; durch Oxydation in essigsaurer Lsg. mit verd. HNO_3 färbt es sich gelbbraun. — Erhitzt man das neue Benzolpyranolderivat in Form seines Chlorhydrats mit konz. HCl auf 160—180° — bei höheren Temperaturen verläuft die Rk. in anderer Richtung unter B. des seiner Konstitution nach noch nicht aufgeklärten *Acetfluoresceïns* —, so erhält man unter Abspaltung der beiden Alkylgruppen das Chlorhydrat des NENCKI-SIEBERschen *Resaceteïns*, *des 2-(2',4'-Dioxyphenyl-)4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols]*, $C_{16}H_{20}O_4 \cdot HCl$; die Verb. zeigt alle von NENCKI-SIEBER für das salzsaure Salz des Resaceteïns angegebenen Eigenschaften; sie enthält jedoch, nach diesem Verf. bereitet, nur $^1/_2$ Mol. H_2O, während das von NENCKI-SIEBER dargestellte 2 Mol. enthält; die Identifizierung wurde noch auf das Pikrat und die Triacetylverb. des Resaceteïns ausgedehnt.

Die Aufspaltung des 2-(2',4'-Diäthoxyphenyl-)4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols] durch Dest. mit 10%iger NaOH liefert *Resacetophenondiäthyläther* — F. 70°; Phenylhydrazon, $C_{18}H_{20}O_2N$, gelbe, hexagonale Kristalle; F. 109° — welches mit Wasserdämpfen übergeht, ferner in der rückständigen Lsg. verbleibendes Resorcin, sowie u. A. noch Essigsäure. Für die Aufspaltung geben die Vff. eine Gleichung. Aus der angenommenen Konstitution des Benzopyranolderivats, welche durch den Verlauf der Aufspaltung noch besonders bestätigt wird, schlieſsen die Vff. wie schon in anderen Fällen geschehen, daſs das mit Resorcin gekuppelte *2,4-Diäthoxybenzoylaceton* (vgl. oben) in der bestimmten Ketoenolform (Formel II.)

I.

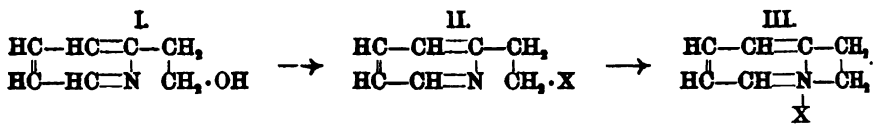


II.



reagiert hat. Mit diesem Ergebnis steht auch der von BÜLOW (vgl. S. 292) aufgestellte Satz im Einklang. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 354—68. 6/2. [25/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

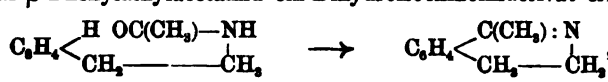
Karl Löffler, *Derivate des α-Pikolyl- und α-Pikolylmethylalkins.* Das nach LADENBURG (LIEBIGs Ann. **301**. 124; C. **98**. II. 745) aus α-Pikolin und Paraformaldehyd erhältliche *α-Pikolylalkin* (I.) liefert beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren + kleinen Mengen roten Phosphors β-halogenierte α-Äthylpyridine (II.), die sich durch „intramolekulare Alkylierung" (WILLSTÄTTER) leicht in isomere Pyridoniumsalze (III.) umlagern:



Als α-Pikolylalkin mit der 5fachen Menge rauchender HJ unter Zusatz von rotem Phosphor im Rohr 8—10 Stdn. auf 120—130° erhitzt wurde, entstand das auf ähnlichem Wege schon von KOENIGS und HAPPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1343; C. 1902. I. 1109) gewonnene *α-β-Jodäthylpyridin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$. Leicht fl., gelbliches Öl; sll. in A., Ä.; wl. in W.; riecht unangenehm; die Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. — Chlor- und Jodhydrat sind in W. sll. und schwer zu reinigen. — Pikrat, $C_7H_8NJ \cdot C_6H_3O_7N_3$. Stark lichtbrechende, kurze Prismen aus Bzl.; F. 111—112°; ll. in A.; wl. in W. — Pt-Salz, $(C_7H_8NJ \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dunkelroter, feinkristallin. Nd., der sich beim Umkristallisieren zers.; F. 149—150° unter Zers. — Beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren erstarrt die fl. Jodverb. zu dem isomeren *Pyridoniumjodid*, C_7H_8NJ (III.). Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln aus W.; F. 211—213°; ll. in W., unl. in Ä.; die neutral reagierende wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$, unter Abscheidung von AgJ, eine stark alkal. Fl., während sie sich mit Alkali rot färbt und beim Einengen braunrote Flocken eines Farbstoffs ausfallen läßt. Hiernach ist ausgeschlossen, daß in der Verb. C_7H_8NJ etwa jodwasserstoffsaures α-Vinylpyridin, $C_5H_4N \cdot CH : CH_2, HJ$, vorliegt. — *$\alpha$-$\beta$-Bromäthylpyridin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, ist aus Pikolylalkin u. HBr + etwas Phosphor durch 8—10stünd. Erhitzen auf 125° erhältlich. Wasserklares, stechend riechendes Öl; mit Wasserdampf leicht flüchtig. Letztere Reinigungsmethode ist jedoch nur mit kleinen Mengen Bromid ausführbar, weil sich größere Quantitäten hierbei explosionsartig unter starker Wärmeentw. in das isomere Pyridoniumbromid umlagern. 15 g Alkin lieferten 22 g des in W. wl., in A. und Ä. ll. Bromids. Im Gegensatz zur freien Base, lassen sich die Salze lange Zeit unzers. aufbewahren. Das Chlor- und Bromhydrat sind in W. und A. sll., bezw. zerfließlich. — Pt-Salz, $(C_7H_8NBr \cdot HCl)_2PtCl_4$. Fleischfarbiger, amorpher Nd.; F. 171—172°; unl. in W., A. — Pikrat, $C_7H_8NBr \cdot C_6H_3O_7N_3$. Rosettenförmig angeordnete Spieße aus Bzl.; F. 95—96°. — Innerhalb 1—2 Tagen isomerisiert sich das fl. Bromid zu dem isomeren *Pyridoniumbromid*, C_7H_8NBr. Teilweise federartig ausgebildete Spieße mit $1H_2O$ aus W.; Nadeln aus wenig k. W. + A.; wird bei 100° wasserfrei, schm. bei 226—227°; ll. in W., swl. in A., unl. in Ä.; Alkalien färben die wss. Lsg. rot, bezw. fällen einen rotbraunen, in SS. mit gelber Farbe l. Farbstoff aus; mit feuchtem Ag_2O bildet sich eine stark basische, ebenfalls tiefrote Fl.; mit KJ erhält man das oben beschriebene Pyridoniumjodid u. mit frisch gefälltem AgCl das entsprechende *Pyridoniumchlorid*, C_7H_8NCl. Miteinander verwachsene, 1 Mol. H_2O enthaltende Prismen aus A.; das wasserfreie Prod. schm. bei 175°; sll. in k. W., schwerer in A., unl. in Äther. — Pt-Salz, $(C_7H_8NCl)_2PtCl_4$. Amorphes, beim Erhitzen verkohlendes Pulver; fast unl. in Wasser.

Bei 10—12stünd. Erhitzen mit Aminen in A. auf 100—125° geht das α-β-Bromäthylpyridin in Bromhydrate vom Typus $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NR_2, HBr$ über. — *α-β-Diäthylaminopyridin*, $C_5H_4N \cdot N(C_2H_5)_2$. Leicht flüssiges, durchdringend nikotinartig riechendes Öl; Kp_{12}. 115—116°; Kp_{760}. 229—232°; ll. in W., A., Ä., Chlf.; zweisäurige, ditertiäre Base. — Chlorhydrat. Zerfließliches Pulver aus A. + Ä.; F. 172—173°. — Pt-Salz, $C_{11}H_{18}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarbene, flimmernde Blättchen; F. 226° unter Zers. — Au-Salz, $C_{11}H_{18}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Kriställchen; F. 184°. — Dipikrat, $C_{11}H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Flimmernde Blättchen; F. 163—164°; ll. in W., A., Ä. — Monopikrat, $C_{11}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Weit leichter l. Blättchen; F. 96—97°. — $HgCl_2$. — Doppelsalz. Nadeln; F. 103—104°. — *α-β-Methylaminoäthylpyridin*, $C_5H_4N \cdot$

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Nikotinartig riechendes Öl; Kp_{20}. 113—140°; l. in W., A., Ä., Chlf. — Pt-Salz, $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Gruppenweis verwachsene Spieſse, wird bei 110° wasserfrei. — Au-Salz, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Nädelchen; F. 205° unter Zers. — Dipikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus A.; F. 193—194°; ll. in A., wl. in W., Ä. — Monopikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Tetragonale Prismen; F. 137 bis 138°. — Durch 12stünd. Erhitzen mit der 10fachen Menge gesättigtem, alkoh. NH_3 auf 125° verwandelt sich das *α-β*-Bromäthylpyridin in ein Gemisch von etwa gleichen Teilen *α-β-Aminoäthylpyridin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, u. *β-β'-Di-α-pyridyldiäthylamin*, $NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N)_2$, welches durch fraktionierte Dest. leicht trennbar ist. Die primäre Base bildet ein leicht fl., stark basisches Öl; Kp_{12}. 92—93°; ll. in A., W., Chlf., schwerer in Ä. — Bromhydrat, $C_7H_{10}N_2 \cdot HBr$. Hygroskopische und ll. Blättchen aus A.; F. 129°. — Pt-Salz. $C_7H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Gruppenweise angeordnete Spieſse oder parallel verwachsene Nadeln; wird bei 110° wasserfrei; schm. bei 232—233° unter Zers. — Pikrat, $C_7H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, in A. ll. Nadeln; F. 215—216°. — Das Acetylprod., $C_5H_4N \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$, stellt ein dickes, nur schwach basisches Öl dar; Kp. 175°; sll. in W., A.; Verss., die Verb. in ähnlicher Weise in eine dicyklische Base überzuführen, wie BISCHLER u. NOPIEROLSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1903) durch Wasserabspaltung aus dem analog konstituierten *β*-Phenyläthylacetamid ein Dihydroisochinolinderivat erhalten haben:

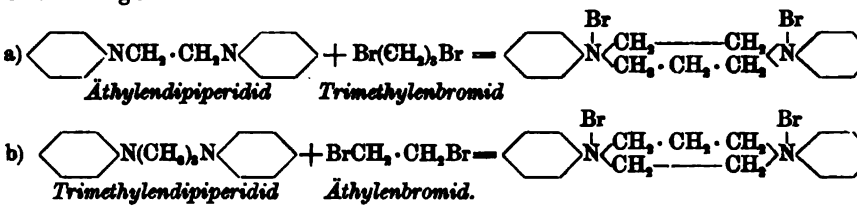


verliefen resultatlos. — Das sekundäre Amin, $NH(C_7H_4 \cdot NC_5H_4)_2$, ist ein gelbliches, dickfl., ebenfalls stark basisches Öl; Kp_8. 192°; l. in W., A., Chlf., schwerer in Ä. — Chlorhydrat. Nädelchen aus A.; sll. in W. — Pikrat, $C_{14}H_{17}N_3 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus viel verd. A.; F. 182—183°. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{17}N_3 \cdot 3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4 + 2H_2O$. Orange Nadeln aus wenig sd. W. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Glimmerartige Blättchen aus W.; F. 121—122°. — *Nitrosoverb.*, $NO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N)_2$. Rötliches Öl. — Pt-Salz, $C_{14}H_{16}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangerote Nadeln aus verd. Salzsäure.

Erhitzt man *Pikolylmethylalkin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (LADENBURG, LIEBIGS Ann. **301**. 124; C. **98**. II. 745) mit der 5fachen Menge rauchender HJ unter Zusatz von rotem Phosphor 14 Stdn. auf 125° und neutralisiert die Lsg. mit Pottasche, so kann man mittels Ä. *α-β-Jodpropylpyridin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$, als intensiv riechendes, leicht fl., schweres und in W. wl. Öl ausschütteln, das sich leicht zers. — Das Chlorhydrat ist sll.; Au-Salz und Pikrat sind Öle. — Pt-Salz, $(C_8H_{10}NJ \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gruppenweise verwachsene, schmutzig rotbraune Täfelchen; schmilzt nach vorhergehender Bräunung bei 152—153° unter Zers. — Auch diese Base wandelt sich bei längerem Stehen in ein kristallisiertes Prod. um, das sich mit Kali rot färbt und mithin ein Pyridoniumjodid sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 161—74. 23/1. 1904. [11/11. 1903.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ossian Aschan, *Über das fünfwertige Stickstoffatom.* Erste Abhandlung. *Ein neuer Fall von Stereomerie bei dem pentavalenten Stickstoff.* Nach den neueren Erfahrungen ist die Stereochemie nicht eine dem C ausschlieſslich angehörige Disziplin, obwohl durch die stabilisierende Wirkung der C-haltigen Radikale die stereomeren Formen der Verbb. anderer Elemente im allgemeinen besser zum Vorschein kommen. Vielmehr sind die stereochemischen Erscheinungen hauptsächlich in Verhältnissen geometrischer, bezw. mechanischer Art begründet. Jedes beliebige mehrwertige Element, dessen Valenzrichtungen räumlich angeordnet sind und genügende Stabilität besitzen, kann daher asymmetrisch auftreten, bezw. zur B. stereomerer Formen Anlaſs geben. An Hand dieser Auffassung bespricht Vf. zunächst die bisherigen Unterss. betreffend: a) Verbb. vom Typus

Nabcde; b) Stereomere des Typus Na_2bc und c) Stereomere des Typus Na_2bcd. Verbb. der letzteren Art hat Vf. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 988; C. **99**. I. 1108) durch Addition von 2 Mol. Halogenalkyl an *Äthylendipiperidid* darzustellen versucht, aber die mit *Methyljodid* z. B. gewonnenen, anscheinend kristallographisch verschiedenen Körper erwiesen sich nach J. G. Sundell als identisch. Auch das Additionsprod. von Dipiperidid mit *Benzylchlorid* der Formel $C_5H_{10}N(Cl)(C_7H_7)CH_2 \cdot CH_2(C_7H_7)$ tritt nur in einer Form auf. Eine Kombination von *Methylendipiperidid* mit *Äthylenjodid*, bezw. von *Äthylendipiperidid* mit *Methylenjodid* liefs sich nicht verwirklichen, dagegen erwiesen sich die nach den Gleichungen:

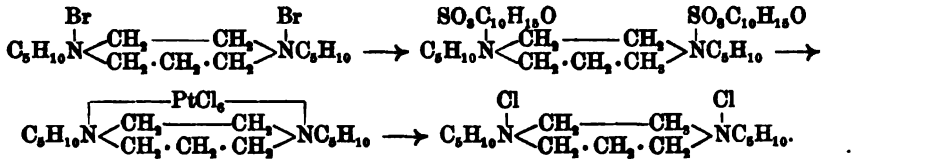


entstehenden Verbb.: a) *Äthylentrimethylendipiperididdibromid* u. b) *Trimethylmethylendipiperididdibromid* als stereomer.

Experimenteller Teil. I. Mitbearbeitet von **G. K. Bergman**: 1. Das Äthylentrimethylendipiperididdibromid und Derivate. Das *Dibromid* selbst $C_{15}H_{30}N_2Br_2$, bereits durch Scholtz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3052; C. **1902**. II. 1126) dargestellt, wurde aus molekularen Mengen von *Äthylendipiperidid*, Kp. 263—264°, und Trimethylenbromid gewonnen. Aus k. W. platte, gestreifte, nicht hygroskopische Nadeln, F. über 300°. 100 g 75%ig. A. lösten bei 19—20° 5,381 g; die konz. wss. Lsg. war optisch inaktiv. Liefert mit AgCl das entsprechende *Dichlorid*, $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$, weifse, in Wasser ll. Kristallmasse. Pt-Salz desselben $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$, aus h. gesättigter wss. Lsg. — 0,6 g erfordern etwa $2^1/_2$ l sd. W. zur Lsg. — feine Kriställchen. Hg-Salz: $C_{15}H_{30}N_2Cl_2 \cdot 2HgCl_2$, aus der Lsg. des Dichlorids durch Fällen in der Kälte mit $HgCl_2$ u. Erwärmen bis zur Lsg. Beim Erkalten lange, weifse Nadeln, F. 189°, beim Umkristallisieren dissociierend. — Beim Versetzen einer konz. wss. Lsg. des Dibromids mit der berechneten Menge starker KJ-Lsg. entsteht neben einer noch nicht in ihrer Natur aufgeklärten, jodhaltigen *Verb.*, drusenförmige Kristalle, das entsprechende *Dijodid*, $C_{15}H_{30}N_2J_2$, lichtgelbe, lange Nadeln, F. bei 300° unter heftiger Gasentw.; 100 g W. lösten bei 7° im Mittel 4,926 g. — 2. Dibromid von Trimethylenäthylendipiperidid und dessen Derivate. B. des *Dibromids*, $C_{15}H_{30}N_2Br_2$, aus molekularen Mengen von *Trimethylendipiperidid*, $C_5H_{10}N(CH_2)_3NC_5H_{10}$, Kp. 283°, und Äthylenbromid. Briefkuvertähnliche Aggregate feiner Nadeln oder lange, stabförmige Kristalle, ohne bestimmten F., über 300° sich dunkler färbend. 100 g 75%ig. A. lösen bei 19—20° 8,197 g; die konz. wss. Lsg. war optisch inaktiv. Liefert beim Digerieren in wss. Lsg. mit AgCl auf Zusatz a) von $PtCl_4$ das Pt-Salz des entsprechenden *Dichlorids*, $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$, lichtgelbe Fällung, swl. in sd. W., und b) von $HgCl_2$-Lsg. das entsprechende, dissociierende Salz $C_{15}H_{30}N_2Cl_2 \cdot 2HgCl_2$, weifse, lange Nadeln, F. 192°. Beim Zusammenmischen äquivalenter, konz., wss. Lsgg. des Dichlorids und Jodkalis entsteht das entsprechende *Dijodid* in 2 verschiedenen Kristallformen, lichtgelben Nadeln und — in geringerer Menge — bräunlichgelben, kompakteren Drusen, $C_{15}H_{30}N_2J_2$, F. 282° unter Zers.; 100 g W. lösten im Mittel 6,275 g bei 7°. Bei den beiden Additionsrkk. entstehen nach dem verschiedenen Verhalten wenigstens 2 isomere Reihen von Salzen. Dafs es sich dabei um Diammoniumsalze handelt, geht einerseits hervor aus der Titrierbarkeit der ganzen Halogenmenge

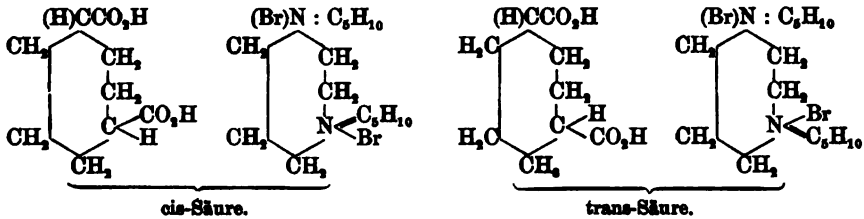
mit $AgNO_3$ in wss. Lsg., andererseits aus der völlig neutralen Rk. der Verbb. Denn wenn nur ein Alkylhaloid an ein Alkylenpiperidid herantritt, wie z. B. in $C_5H_{10}N(J)(CH_2)CH_2CH_2NC_5H_{10}$, so zeigt die erhaltene Verb., entsprechend ihrer Natur als tertiäres Amin, eine stark alkal. Rk. auf Lackmus, bezw. Curcuma.

II. Verss. zur Spaltung der beiden diquaternären Verbb. in optisch aktive Komponenten. Bearbeitet von **J. Hämäläinen**. Die beiden Diammoniumdibromide liefsen sich wenigstens mit der d-Kampfersulfosäure nicht in aktive Komponenten spalten. Zur Bereitung der *d-Bromkampfersulfonate* wurden die beiden Dibromide, in wenig W. gel., mit ihrer äquivalenten Menge von d-kampfersulfosaurem Silber versetzt, zum Kochen erhitzt, die abfiltrierten, beim Erkalten nichts abscheidenden Lsgg. eingedampft, der abgeschiedene Kristallbrei auf Ton gestrichen, die aus sd. A. umkristallisierten Kristalle mit $PtCl_4$ behandelt und die mit h. W. gewaschenen Chloroplatinate mit H_2S zers. In gleicher Weise wurden auch die nach dem Extrahieren der fein gepulverten Tonplatten mit h. W. erhaltenen Lsgg. behandelt, entsprechend den Formelschemen:



Alle vier Lsgg., von denen zwei aus dem Äthylentrimethylendipiperididdibromid, die beiden anderen aus dem Trimethylenäthylendipiperididdibromid erhalten worden waren, waren inaktiv. — *Äthylentrimethylendipiperididdi-d-kampfersulfonat*, $C_{35}H_{60}O_8N_2S_2$, aus 96%ig. Alkohol grofse, silberglänzende Blättchen, swl. in 96%ig. A., $[\alpha]_D = +46{,}7°$. *Trimethylenäthylendipiperididdi-d-kampfersulfonat*, $C_{35}H_{60}N_2S_2O_8$, silberglänzende Blättchen, leichter l. in 96%ig. A. als das Isomere, $[\alpha]_D = +43{,}1°$. Das aus dem Chloroplatinat dargestellte *Trimethylenäthylendipiperididdichlorid*, $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$, bildet eine weifse Kristallmasse.

III. Die Konfiguration der Isomeren. Rein schematisch läfst sich dieselbe in folgender Weise deuten: Durch Ersatz von je 1 H an den C-Atomen 1 und 4 im *Heptamethylen* würde die bisher noch unbekannte *Heptamethylendicarbonsäure* entstehen, die in 2 geometrisch isomeren Formen, einer cis- und trans-Form, auftreten müfste. Durch Ersatz der C-Atome 1 und 4 in diesen SS. durch N, der beiden Carboxyle durch die beiden Piperidinreste C_5H_{10} und des H an den genannten C-Atomen durch Br würden die vorliegenden Formen von N-Isomeren entstehen:



cis-Säure. trans-Säure.

Die Existenz und Inaktivität der beiden Dipiperididdibromide kann nur mit dem von VAN'T HOFF vorgeschlagenen Modell für den pentavalenten N (vgl. Die Lagerung der Atome im Raume, II. Auflage 1894), erklärt werden, bei dem der N in die Mitte eines Würfels verlegt wird, von dessen Ecken drei frei bleiben, während die Valenzen nach den fünf übrigbleibenden Ecken ausstrahlen. Vf.

erörtert noch die Frage, ob es zulässig ist, aus der Konfiguration einer Ammoniumverb., in der 4 der N-Valenzen an je 2 Ringsystemen beteiligt sind, auf die Konfiguration eines ähnlichen Atomkomplexes zu schliefsen, worin sämtliche um den N gelagerten Gruppen frei sind und keinem Ringsysteme angehören. Nach Vf. übt die Ringbindung keinen anderen erheblicheren Einfluſs aus als den, daſs die Lage der Valenzrichtungen des N eine viel stabilere geworden ist. Man wird daher aus der Lage der 5 Valenzen, wenn 4 derselben an je 2 Ringsystemen beteiligt sind, auch auf die entsprechenden Lagen derselben in einem isolierten Ammoniumkomplex schliefsen können.

IV. Einige allgemeine Gesichtspunkte über die Konfiguration der Ammoniake und Ammoniakderivate. Nach Vf. ist es als ein Axiom zu betrachten, daſs, wenn die Valenzen eines mehrwertigen Atoms durch eine und dieselbe Gruppe gesättigt sind, und wenn man von den intramolekularen Bewegungen absieht, die Valenzrichtungen eine möglichst stabile s. Lage einnehmen. Im Mol. des W. bilden daher die beiden Valenzen des O eine Gerade, in dem NH_2 liegen die 3H s. in einer Ebene verteilt, im CH_4-Mol. erscheint das reguläre Tetraeder. Erst wenn die Gruppen verschieden sind, machen sich nebenbei auch chemische Kräfte geltend. Die ursprünglich s. Gestalt der Gebilde wird durch Anziehung, bezw. Abstoſsung der beteiligten Gruppen mehr oder weniger verzerrt. Daher erscheint bei Ammoniakderivaten des Typus Nabc eine Ausdehnung im Raume u. eine darauf beruhende Stereomerie möglich. Daſs man eine räumliche Isomerie, z. B. bei tertiären Aminen, mit drei verschiedenen Alkylen, resp. Acylen bisher nicht beobachtet hat, könnte einerseits durch die chemische Ähnlichkeit der drei Gruppen erklärt werden, deren Schwerpunkte von der planen Anordnung nur unbedeutend abweichen würden. Andererseits könnte der negative Ausfall von derartigen Verss. auf der verhältnismäſsig weit geringeren Stabilität der Valenzlagen beim Stickstoff beruhen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn zwei von den Valenzen des dreiwertigen N durch Bindung an einem und denselben anderen Atom festgelegt worden sind. Dadurch wird der Umtausch verhindert, u. Isomere können auftreten, wie z. B. in den von HANTZSCH studierten stereomeren Oximen. Auch hier ist nebenbei die Natur der dritten am N gebundenen Gruppe von Einfluſs. Geht nun eine Ammoniakverb. in eine Ammoniumverb. über, so sind die von den hinzutretenden, beiden neuen Valenzen gebundenen Gruppen einerseits bestrebt, eine für ihre intramolekulare Bewegung möglichst günstige Lage einzunehmen, andererseits macht sich ihre Einw. auf die schon vorhandenen Gruppen, resp. das Centralatom geltend. Daraus wird es erklärlich, weshalb eine Ammoniumverb., die vier Alkyle oder damit verwandte Gruppen und ein Halogenatom, resp. eine andere stark negative Gruppe enthält, die oben als die wahrscheinlichst gefundene Konfiguration einzunehmen geneigt ist. Die Verteilung der Valenzrichtungen des fünfwertigen N soll weiter experimentell geprüft werden. (Z. f. physik. Ch. **46**. 293—322. 29/1. [August 1903.] Helsingfors. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

John Jacob Fox und **John Theodore Hewitt**, *Studien in der Akridinreihe. Teil I. 6-Acetamino-2,7-dimethylakridin*, F. 270°, vereinigt sich mit CH_3J zu einem quaternären Akridiniumjodid, das mit NH_3 einen Nd. liefert; indes scheint die Isolierung des entsprechenden Carbinols nicht möglich zu sein, da die Acetylgruppe aufserordentlich leicht hydrolysiert wird. Zwecks vollständiger Hydrolysierung kocht man den Nd. mit verd. H_2SO_4; die durch NH_3 in Freiheit gesetzte Base besitzt nach dem Umkristallisieren aus Aceton eine blafsrote Farbe, schm. bei 210°, entspricht der Formel $C_{16}H_{18}ON_2$ und stellt wahrscheinlich ein Carbinol von der durch Formel I. ausgedrückten Konstitution dar. — Erhitzt man die Carbinolbase einige Stunden auf 184°, so erfolgt partielle Dehydrierung, und durch Zusatz von

PAe. zu der Lsg. des Reaktionsprod. in Nitrobenzol wird eine dunkelrote, in SS.

I. $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N(CH_3)\\CH(OH)\end{matrix}>C_6H_2(CH_3)(NH_2)$ II. $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}N(CH_3)\\CH\end{matrix}>C_6H_3(CH_2):NH$

ll. *Verbindung* $C_{16}H_{16}N_2$ niedergeschlagen, welcher wahrscheinlich Formel II. zukommt. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 9. 30/1. [20/1.*].) HENLE.

John J. Abel, *Darstellungen und Eigenschaften eines Abbauproduktes des Epinephrins.* Vf. hat früher beobachtet (Ztschr. f. physiol. Ch. **28**. 5 u. 318), daſs bei Zusatz von Alkalien zu Epinephrin und seinen Derivaten sich ein coniinpiperidinähnlicher Geruch entwickelt. Den Träger desselben hat Vf. wie folgt isolieren können. 10—15 g reines Epinephrinhydrat, $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$, werden langsam in der Kälte in 60, resp. 90 ccm HNO_3 (D. 1,2) gelöst und dann auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der NO_2-Entwicklung erwärmt. Durch zweimaligen Zusatz von H_2O wurde die überschüssige HNO_3 möglichst entfernt; der strohgelbe Rückstand besteht vorwiegend aus Oxalsäure neben dem Salz der neuen Base. Durch Lösen in A., Fällen mit Ä. und Wiederholung dieser Operation wurde die freie Oxalsäure entfernt und ein klebriges Präzipitat der neuen Verb. erhalten. — *Jodchlorverbindung.* Zu ihrer Darst. wurde eine wss. Lsg. des klebrigen Präzipitats mit festem JCl_3, solange eine Fällung entstand, versetzt. Die abgesaugten u. getrockneten Kristalle wurden in wenig Essigester gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ä. wieder abgeschieden. Sie sind hygroskopisch und haben wahrscheinlich die Zusammensetzung: $C_5H_4N_2O \cdot HCl \cdot JCl$. — *Goldverbindung* entsteht aus der Lsg. des Chlorjodprod. in Essigester oder aus der des klebrigen Präzipitats in HCl-haltigem A. durch Zusatz von alkoh. oder Essigester-Goldchloridlsg. Nach Kristallisation aus H_2O oder Aceton-Äthermischung hat das Goldsalz die Zus. $C_5H_4N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Die Ausbeute beträgt z. B. 3,47 g Goldverb. aus 14,5 g Epinephrinhydrat. — *Eigenschaften der neuen Verbindung* $C_5H_4N_2O$. Das Goldsalz und alle anderen Verbb. liefern bei der Zinkstaubdest. reichlich Pyrrol, nach Zusatz von Kalium viel NH_3. Die Substanz ist eine sehr schwache Basis, sie wird z. B. schon durch $CaCO_3$ und Ca-Acetat in Freiheit gesetzt, ist aber so veränderlich, daſs sie auf keine Weise rein erhalten werden kann. Silber- und Kupfersalze werden langsam in der Kälte, rasch in der Hitze reduziert. Obgleich die Substanz nicht die KNORRsche Pyrazolrk. gibt, ist Vf. der Meinung, daſs sie zur Gruppe des Pyrazols oder Imidazols gehört. Bemerkenswert ist, daſs Antipyrin, mit gepulvertem KOH geschmolzen, bis das Antipyrin als rotes Öl auf dem Kali schwimmt, bei gelindem weiteren Erhitzen gleichfalls einen coniinpiperidinartigen Geruch entwickelt. — Schlieſslich verteidigt Vf. seine Formel des Epinephrins $C_{10}H_{13}NO_3$ gegen die von v. FÜRTH und PAULY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2944; C. **1903**. II. 895) unter Hinweis auf die besondere Sorgfalt, die auf die Reinigung verwendet wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 368—81. 6/2. [18/1.] Baltimore. Pharmakolog. Inst. d. JOHNS HOPKINS-Univ.) NEUBERG.

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Schmelzen des Isopilocarpins mit Ätzkali. Eine Berichtigung.* In einer Mitteilung über die Konstitution der Pilocarpins (J. Chem. Soc. London **77**. 860; C. **1900**. II. 482) wurde angegeben, daſs beim Schmelzen des *Isopilocarpins* mit Kali Isobuttersäure gebildet werde; eine Wiederholung der Verss. ergab indes, daſs die seinerzeit als Isobuttersäure angesprochene S. in Wahrheit n-Buttersäure ist. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 14—15. 30/1. [20/1.*].) HENLE.

G. Galeotti, *Sogenannte Metallverbindungen der Eiweiſskörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte.* Eine Anzahl früherer Unterss., sowie die Beob-

achtungen des Vfs. führen zu dem Resultat, daſs zwischen den Salzen der Schwermetalle u. Eiweiſskörpern keine echten chemischen Verbindungen mit konstanten Verhältnissen existieren. Vielmehr sind die in Mischungen dieser Substanzen entstehenden Ndd. (die Metallalbuminate), nur lockere (Absorptions-)Verbb. der Eiweiſskörper mit den Salzen nach veränderlichen Verhältnissen. Die Erscheinungen sind reversibel, insofern als die Ndd. sich in einem Überschuſs eines der Bestandteile wieder auflösen. Ob das ganze Salz oder nur das Oxyd an den Eiweiſskörper gebunden ist, ist bei der Betrachtung der vorliegenden Gleichgewichtsverhältnisse ohne gröſsere Bedeutung. Vf. hat diese Verhältnisse auf Grund thermodynamischer Betrachtung unter Zuhilfenahme graphischer Darstellungsmethoden (im Dreieck) genauer untersucht. Die experimentelle Methode bestand in der Analyse der Lgg. und Ndd. bei bestimmten Mengenverhältnissen der Komponenten und einer Temperatur von 14—16°; über die Art der Ausführung werden ausführliche Mitteilungen gemacht.

Die einzelnen Verss. betreffen folgende Fälle: 1. Eieralbumin + $CuSO_4$ + H_2O. 2. Serumalbumin + $CuSO_4$ + H_2O. In beiden Fällen wurde unterschieden: a) zweiphasiges System mit (Albumin + $CuSO_4$) als Bodenkörper; b) zweiphasiges System mit ($CuSO_4$ + $5H_2O$) als Bodenkörper; c) dreiphasiges System. 3. Serumalbumin + $AgNO_3$ + H_2O. 4. Kristallinisches Eieralbumin + $AgNO_3$ + H_2O. Die Ergebnisse sind in Tabellen und in graphischer Form (Isothermen und Konjugationsgeraden) zusammengestellt. Die mitgeteilten Zahlen erlauben, bei bekannter prozentischer Zus. eines Gemisches von vornherein festzustellen, in wieviel Phasen sich der Komplex trennen wird, und welches die Zus. der einzelnen Phasen sein muſs; es ist also der Zusammenhang zwischen Albuminnd. und der entsprechenden Lsg. eindeutig bestimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 492—549. 5/2. 1904. [2/12. 1903.])
MITTASCH.

A. Bellocq, *Über Albumin.* Vf. stellte sich die Frage, in welcher Form im Eiweiſs die Salze gebunden sind. Hierzu bedurfte er zunächst eines völlig klaren, unverändert gebliebenen Eiweiſses. Das Weiſsei eines frischen Hühnereies wird mit 2 Vol. W. in einer flachen Schale sanft hin und her geschwenkt, ohne es zur Schaumbildung kommen zu lassen. In dem Grade, wie sich das Eiweiſs löst, scheiden sich Häutchen ab. Man dekantiert die schlieſslich klar werdende Fl. von den Häutchen ab. Sie bleibt mit Phenolphtaleïn farblos, scheidet auf Zusatz von Kaliumoxalat oxalsauren Kalk ab. Nimmt man ein etwas älteres Ei, so reagiert die erhaltene Eiweiſslsg. gegen Phenolphtaleïn stark alkal. und gibt mit Kaliumoxalat keinen Nd., ebenso nicht mit $BaCl_2$ oder Magnesiamixtur. Die ausgeschiedenen Häutchen, etwa 3% betragend, reagieren aber in letzterem Falle sauer, sie sind in Alkalien völlig l. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Ann. Chim. anal. appl. **8**. 450—51. 15/12. 1903.)
WOY.

William Küster, *Über die nach verschiedenen Methoden hergestellten Hämine, das Dihydrochloridhämin und das Hämatin.* Für das Hämin sind in den letzten Jahren nicht weniger als fünf verschiedene empirische Formeln aufgestellt; Vf. erbringt den Beweis, daſs Hämin, Acethämin und β-Hämin identische Prodd. der Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ sind und schlägt deshalb vor, sie in Zukunft allgemein als „Hämin“ zu bezeichnen. Die Beweisführung des Vfs. stützt sich auf folgende Punkte 1. Trotz einheitlichen Aussehens u. Mikr. sind durch einmalige Operation aus dem Blut gewonnene Häminpräparate nie rein, z. B. nicht ohne Rückstand l. Deshalb kommen nur „umkristallisierte“ Prodd. für die Aufstellung einer Formel in Betracht; dieses „Umkristallisieren“ beruht auf Abspaltung und Wiederanlagerung von HCl, und wird am besten mittels Pyridin- oder Chinin-Chloroformlsg. vorgenommen. 2. Das NENCKIsche Hämin, das mit Hilfe von Amyl-

alkohol gewonnen war, ist ein Rohprod. gewesen, dessen analytische Daten nichts beweisen. Immerhin stimmen auch hier die Werte für C am besten auf die Formel $C_{34}H_{30}O_4N_4ClFe$. 3. Das aus chlorfreiem Oxyhämoglobin durch Extraktion mit A. u. HBr gewonnene „HBr-Hämatin" ergab Werte, die auf die Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4FeBr$ stimmen. 4. Das MÖRNERsche β-Hämin hat Vf. nach dem Umkristallisieren gleichfalls nach der Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ zusammengesetzt gefunden, wenn auch die Kristalle erheblich kleiner und von schwächerem Metallglanz waren. 5. Durch Einwirkung von kaltem Anilin auf Acethämin, β-Hämin und Hämin, gründlicher Extraktion mit Essigsäure und Ä. entsteht durch Abspaltung von HCl aus allen drei Verbb. dasselbe *Dehydrochloridhämin*, das wieder HCl zu addieren vermag. Dieses Verhalten ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Frage nach der Identität der 3 Verbb. 6. Durch Einwirkung von wss. Alkalien auf Hämin entsteht in allen Fällen *„Hämatin"* der Zus. $C_{34}H_{34}O_5N_4Fe$, das durch Austausch von Cl gegen OH gebildet wird. — Bezüglich der experimentellen Einzelheiten sei auf das umfangreiche Original verwiesen; nur folgende Punkte seien besonders betont. Das sog. Acethämin, das überhaupt keinen Acetylrest enthält, kann auch aus Kohlenoxydblut bereitet werden, einmal wurde dabei ein Prod. erhalten, das vielleicht *Kohlenoxydhämin*, $C_{35}H_{38}O_5N_4ClFe$ (?) gewesen ist. — Zur Darst. des *β-Hämins* nach MÖRNER (W. KÜSTER, Ztschr. f. physiol. Ch. **29**. 187; C. **1900**. I. 728) kann an Stelle des HCl auch NH_4Cl dienen. — Die *Umkristallisation von β-Hämin* mittels alkoh. NH_3 gelingt nur schlecht; bewährt hat sich folgendes Verf. 2 g Hämin werden mit 2 g Chinin + 50 ccm $CHCl_3$ oder statt dessen mit 5 ccm Pyridin + 25 ccm Chloroform 10 Min. geschüttelt, filtriert u. in 300 ccm Eg. einfiltriert, der mit NaCl gesättigt und auf 110° erhitzt war. In beiden Fällen resultiert ein kristallinisches Prod. — *Hämin* wurde nach diesem Verf. der Kristallisation nicht ganz rein erhalten, dagegen führt es bei dem Hämin zum Ziel, das nach ROSENFELD (Arch. f. experim. Path. und Pharmak. **40**. 142) dargestellt wurde. — Zur Darst. von *Dehydrochloridhämin* werden 5 g des entsprechenden Hämins 2 Stdn. mit 110 g Anilin geschüttelt und in 2 l Essigsäure von 20% einfiltriert. Das anfangs klumpige schwarze Prod. wird auf dem Filter gesammelt mit Essigsäure gewaschen, bis es krümlig wird, und schliefslich mit Ä. extrahiert. Es hat die Zus. $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$. Die Verb. ist ll. in Alkalien, NH_3, Soda und Eisessig., wl. in Ä. u. $CHCl_3$, unl. in A. und Aceton, ebenso im Mineralsäure, die es jedoch bei Ggw. von Aceton aufnehmen. Wird Dehydrochloridhämin, in alkoh. NH_3, Chinin- oder Pyridin-$CHCl_3$ gelöst, in mit NaCl gesättigtem Eg. (1 g in 150 ccm $CH_3 \cdot COOH$) eingetragen, so wird Hämin zurückgebildet. — *Dehydrohämatin*, entsteht durch Fällen von alkal. Lsgg. des Dehydrochloridhämins mit verd. SS. Es hat die Zus. $C_{34}H_{33}O_4N_4Fe$ und bildet eine amorphe, schwarzblaue Masse. Dehydrohämatin läfst sich nicht auf gleichem Wege wie das Dehydrochloridhämin in Hämin zurückverwandeln, vermutlich da die bei seiner Darst. angewandte Lauge verändernd gewirkt hat. — Bei *Verss. zur Darst. von Äthern des β-Hämins* wurde beobachtet, dafs bei wiederholtem Lösen in A., namentlich bei Ggw. von Mineralsäuren Äthylgruppen eintreten, aber gleichzeitig N abgespalten wird. — Bezüglich der analytischen Daten ist zu bemerken, dafs bei der N-Best. nach KJELDAHL nur nach 24-stündigem Erhitzen richtige Werte erhalten werden. Bei der CARIUS-Best. darf die Temperatur von 130° nicht überschritten werden, da sonst an den Röhren ein lästiger Anflug von Eisenoxyd auftritt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 391—422. 26/1. 1904. [17/11. 1903.] Tübingen. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

William Küster, *Über die Einwirkung von siedendem Anilin auf Hämin.* 2,5 g Hämin werden in 55 g frisch destilliertes sd. Hämin eingetragen, 5 Stunden gekocht, in Essigsäure eingetragen und hierin 3 Tage belassen, bis es bröckelig

geworden war. Das mit Essigsäure und Ä. extrahierte Prod. läfst sich durch Behandlung mit Aceton (5-malige Ausschüttlung) in einen in Aceton l. u. unl. Teil sondern. Der l. wird durch Dest. vom Aceton befreit, wieder darin gel. etc. und diese Operation 7-mal wiederholt. Die Verb., das *Anilinohämin*, hat die Zus. $C_{92}H_{78}O_5N_{11}Fe$. Die B. derselben soll folgendermafsen erfolgen:

α) $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe + 4C_6H_5 \cdot NH_2 = 8H + C_{66}H_{68}O_4N_8Fe$.
β) $C_{66}H_{68}O_4N_8Fe + 4C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O = NH_3 + C_{92}H_{79}O_5N_{11}Fe$ oder
$C_{34}H_{32}O_4N_4Fe + 8C_6H_5 \cdot NH_2O + O = NH_3 + 6H + C_{92}H_{79}O_5N_{11}Fe$.

Die Bedingungen für die Entstehung dieses Anilinohämins sind jedoch noch nicht hinreichend erforscht, denn in einem anderen Falle, wo die 4-fache Menge Hämin in Arbeit genommen war, wurde ein Prod. der Zus. $C_{70}H_{68}O_5N_8Fe$ erhalten. Weitere Verss. sind im Gange. (Ztschr. f. physiol. Ch. **40**. 423—28. 26/1. 1904 [17/11. 1903.] Tübingen. Physiolog.-chem. Int. d. Univ.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

H. Thoms, *Versuche zur Entgiftung des Tabakrauches*. Vf. knüpft an die zahlreichen Arbeiten von KISSLING an, weist auf seine eigene Veröffentlichung (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 19; C. **1900**. I. 826), sowie die von WAHL (PFLÜGERS Arch. **78**. 262; C. **1900**. I. 263), HABERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 1.; C. **1903**. I. 53) und PONTAG (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 637; C. **1903**. II. 729) hin. Bei der Entgiftung des Tabakrauches sind zu berücksichtigen Nikotin u. dessen Spaltungsprodd. (Pyridinbasen), NH_3, Methylamine, Pyrrole, H_2S, Blausäure, Buttersäure, CO_2, CO, Wasserdampf, äth. Brenzöl und teerige, bew. harzartige Prodd., unter welch' letzteren kleine Mengen von Phenolen beobachtet worden sind. Vf. stellte seine Verss. mit Zigarren an, die 4,30% N nach DUMAS, 3,79% N nach KJELDAHL, 1,5552% Nikotin (Vfs. Methode), 0,39% NH_3 und 0,49% N_2O_5 enthielten. Die Zigarren wurden mit dem vom Vf. angegebenen App. verraucht. Im Tabakrauche wurden bei 2 Verss. mit je 10 Zigarren 0,01712 u. 0,01523% HCN als Berlinerblau bestimmt und auf verrauchte Zigarren berechnet, ermittelt. Läfst man den Rauch durch Watte, die mit 50% Eisenchlorid imprägniert ist, streichen, so wurden nur noch 0,00913 u. 0,00827% HCN im Rauch gefunden. Die Eisenchloridwatte hielt ferner 77,8% der Gesamtmenge Nikotin, bezw. Spaltbasen desselben zurück, sowie 66,1% NH_3, den H_2S vollständig. In der vorgelegten Lauge entstand nach Übersättigung mit S. ein schwacher an Mercaptan erinnernder Geruch, so dafs der Tabakrauch wahrscheinlich nicht nur S in Form von H_2S, sondern auch von organischen Schwefelverbb. enthält. Die Zigarrenstummel enthielten bei einem Vers. 2,09% Nikotin. In der Eisenchloridwatte liefs sich unzersetztes Nikotin nachweisen. Vor allem aber wird das höchst unangenehm riechende äth. Brenzöl durch die Eisenchloridwatte gebunden. Hiernach stellt sich Eisenchloridwatte als ein sehr gutes Mittel dar, den Tabakrauch gröfstenteils zu entgiften. Ein völliges Binden der Rauchprodd. ist nach dieser Methode nicht möglich, aber auch garnicht anzustreben, will man dem Raucher nicht jeden Genufs rauben. (Chem.-Ztg. **28**. 1—3. 2/1. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) WOY.

Wm. Ovid Moor, *Harnstoff und Urein*. Im Anschluss an seine frühere Mitteilung (Z. f. Biolog. **44**. 121; C. **1901**. I. 479) berichtet Vf. über die Substanz, welche den Harnstoff nach seiner Extraktion aus dem Harn begleitet. Um die Natur dieser Substanz zu ergründen, wurde der Harn nach Neutralisierung mit HCl, bezw. NaOH bis zur „Geleedicke" eingedampft und durch abs. A. in einen

darin unl. und l. Anteil geschieden. Der Rückstand der alkoh. Lsg. (*B*) enthält den im Urin vorhandenen Harnstoff und diejenige Substanz, die bis jetzt bei den Bestimmungen als Harnstoff mit berechnet wurde; er bildet nach Auskristallisieren des Harnstoffs entweder Kristalle u. eine ölige gelbe Fl. oder eine scheinbar feste, gelbe M., die aber, näher untersucht, ebenfalls aus Kristallen und einer gelben, öligen Substanz besteht. Im Residuum *B* bilden sich bei 45—50° die Harnstoffkristalle sehr langsam. — Der in A. unl. Anteil („Residuum *A*") unterscheidet sich vom Residuum *B* nach vielen Richtungen hin, namentlich gegen Tierkohle und $AgNO_3$, die den Farbstoff aus der wss. Lsg. vom Residuum *B* nicht entfernen, wohl aber aus der wss. Lsg. des Residuums *A*. Mittels dieser Rkk. läfst sich bestimmen, ob der Hauptfarbstoff des normalen menschlichen Harns, das Urochrom, im Residuum *A* oder *B* enthalten ist. Das Urochrom ist nicht im Residuum *B* vorhanden; es zeigt auch nicht in Verb. mit Harnstoff u. W. die Eigenschaften des Residuums *B*. Weiter sucht Vf. zu beweisen, dafs die letzteren weder durch die im Harn vorkommenden Kohlehydrate veranlafst sein können, noch durch Oxyproteïnsäure. Die halbfl., ölige Beschaffenheit von *B* kann mithin durch keinen der bisher bekannten Harnbestandteile erklärt werden, sondern ist durch die Ggw. einer bis jetzt unbekannten Substanz bedingt. Derselbe Schlufs ergibt sich aus dem Verhalten des Harns zu $KMnO_4$ vor und nach Fällung der N-Substanzen durch Phosphorwolframsäure. Der n. Harn vermag bei gewöhnlicher Temperatur aufserordentlich grofse Mengen von $KMnO_4$ bei neutraler oder alkal. Rk. zu zersetzen (10 ccm Harn reduzieren 2—4 g $KMnO_4$ in 24 Stdn.), was aber nicht durch den Harnstoffgehalt bewirkt wird. Diese Reduktionskraft mufs der Hauptsache nach dem unbekannten Körper zukommen, der sich im Residuum *B* vorfindet. Vf. nennt diese Substanz „*Ureïn*".

Man kann aus dem Alkoholextrakte des Harns ein Gemenge von Harnstoff ($\overset{+}{U}$) u. Ureïn (U) darstellen, das fast frei von anderen organischen Harnsubstanzen ist, indem man den alkoh. Auszug des Harns mit alkoh. Chlorzinklsg. und Barythydrat behandelt, wodurch das Kreatinin und die Uroprotsäure entfernt werden. Darauf folgt Behandlung von *B* mit einer Mischung von gleichen Tln. Ä., Chlf. u. Essigester, die vor allem die darin vorhandenen Farbstoffe, Phenole und alkaloidartigen Substanzen, sowie Hippursäure beseitigen. Im zurückbleibenden Gemenge von $U + \overset{+}{U}$ liefs sich dann nur noch NaCl nachweisen.

Der annähernd wirkliche Harnstoffgehalt des n. Harns bei Personen, die von guter gemischter Kost leben, beträgt nach Vf. (l. c.) nicht über 0,5—1,1%; auf 100 ccm n. Harns kommen etwa 1,5—4 g gereinigtes Residuum *B* (1,5—4 g Ureïn + Harnstoff). Daraus ergibt sich für 100 ccm n. Harns ca. 1—2,9 g Ureïn. Da ferner das Gewicht von $U + \overset{+}{U}$, 1,5—4 g auf 100 ccm Harn, bei einer D. von 1,010—1,030, dem bisher angenommenen %-Gehalt des Harnstoffs entspricht, so folgt daraus, dafs der Harnstoffgehalt des n. Urins hauptsächlich durch die Ggw. des Ureïns mindestens um das Doppelte überschätzt worden ist. Dafs man das Ureïn bisher übersehen hat, liegt u. a. in der Schwierigkeit, dasselbe vom Harnstoff zu trennen. Durch Behandeln mit Amylalkohol wird mit dem Harnstoff auch Ureïn gel., andererseits mit letzterem zugleich Harnstoff gefällt. Bereits Rouelle und Fourcroy u. Vauquelin (1773, bezw. 1779), scheinen das Gemenge von $U + \overset{+}{U}$ in Händen gehabt zu haben, das ersterer als „seifenförmiges Extrakt des Harns" beschreibt (Dictionnaire de Chimie von Wurtz). — Das Ureïn scheint sich mit denselben Substanzen zu verbinden, wie der Harnstoff; erwähnenswert ist das Verhalten zu HNO_3 u. Oxalsäure. Auf je 1 g aus dem Harn gefällten Harnstoffoxalats kommen nicht über 0,3 g Harnstoff. Aus dem Oxalsäurend. läfst sich das Ureïn-

oxalat, das eine ölige, dunkelrote Fl. vorstellt, mittels A.-Ä. gewinnen; n. A. zieht aus der Fällung mit HNO_3 Ureïnnitrat als wachsartigen Körper aus. — Merkurinitrat und $HgCl_2$ fällen das Ureïn; es wird aber nicht durch Bleiacetat, $AgNO_3$, Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure niedergeschlagen. Das Ureïn, das auch die Bezeichnung *Harnöl* verdienen würde, ist sehr hygroskopisch und scheint den spezifischen Harngeruch zu veranlassen; es hat offenbar basische Eigenschaften, ist nicht identisch mit POUCHETs „Matière extractive" und liefert beim vorsichtigen Erhitzen viel Kohle (im Gegensatz zum reinen Harnstoff). Ureïn reduziert schnell $KMnO_4$, gibt mit Kaliumferricyanid u. Fe_2Cl_6 sofort eine intensive Blaufärbung u. mit FEHLINGscher Lsg. eine dunkelbraunrote Färbung. (Z. f. Biolog. **45**. 420—63. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Wm. Ovid Moor, *Nachtrag zu meiner Arbeit: „Harnstoff und Ureïn"* (vgl. vorstehendes Ref.). Vf. hat Harne beobachtet, die einen ungewöhnlich geringen Gehalt an Ureïn besafsen. Bei gestörter Nierentätigkeit scheint die Menge des ausgeschiedenen Ureïns im Verhältnis zum Harnstoff eine besonders kleine zu sein. Zur Unters. auf Ureïn eignen sich Harne von gesunden Menschen; die Harne sollen eine D. von 1,020—1,025 besitzen, kräftige Gelbfärbung und n. Geruch haben. Anwendung von Tierkohle zur Darst. von Ureïn + Harnstoff ist zu vermeiden. (Z. f. Biolog. **45**. 540—41.) PROSKAUER.

L. Maquenne, *Über die Bildung und Verzuckerung der zurückgebildeten Stärke.* (Forts. von S. 16.) Vf. hat, seine Arbeiten über die Rückb. des Stärkekleisters fortsetzend, den Einfluſs der Verdünnung des Kleisters auf die Rückb. u. denjenigen der Temperatur auf die Verzuckerung der Amylocellulose studiert. In Bezug auf den ersten Punkt stellte sich heraus, daſs die Schnelligkeit der Rückb. mit der Konzentration des Stärkekleisters zunimmt, so daſs also ein dünner Kleister sich weniger rasch trübt, als ein dicker. In Bezug auf den zweiten Punkt ergab sich, daſs die Löslichkeit der Amylocellulose in Malzauszug durch eine Temperaturerhöhung erleichtert wird, ohne indessen eine vollständige zu werden. Dieser günstige Einfluſs der Temperatur ist jedoch nicht auf eine Wiederauflösung der Amylocellulose in W. zurückzuführen. Die Rückb. des Stärkekleisters ist also kein umkehrbarer Prozeſs im eigentlichen Sinne des Wortes. Ein zurückgebildeter Kleister wird selbst dann nicht völlig verzuckerbar, wenn er von neuem im Autoklaven bei 130° verflüssigt wird. — Man muſs hieraus schlieſsen, daſs die *Amylocellulose* ein Gemisch mehrerer, verschiedener Kondensationsprodd. ist, welchen die Eigenschaft, sich mit Jod nicht zu färben, gemeinsam ist, welche sich aber durch eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen die lösende Wirkung der Amylase voneinander unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 213—14. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

S. Gogitidse, *Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch.* Es sollte festgestellt werden, ob die Einführung fremder Fette in den Organismus die Zus. des Milchfettes beeinfluſst, und dann sollte die Frage der Herkunft des gesamten Milchfettes, welches möglicherweise nicht eine einzige beliebige Entstehungsart, sondern deren gleichzeitig mehrere aufweist, studiert werden. Vorstehende Mitteilung beschränkt sich auf den ersten Teil der gestellten Aufgabe. Vf. verwendete zur Fütterung der Tiere (Schafe und Hunde) Leinöl, welches die höchste Jodzahl liefert und so in scharfem Gegensatze zu den Tierfetten steht. Die Jodzahl des Milchfettes ging verhältnismäſsig schnell nach Beginn der Leinölfütterung in die Höhe; während der Fütterung hielt sich die Jodzahl auf einer gewissen Höhe, um nach Aussetzen des Leinöles langsam und stufenweise zu fallen. Das Ansteigen der Jodzahl kann durch das Auftreten von ungesättigten SS. höherer Reihen in der

Milch angenommen werden; solche SS. (Leinöl- und Linolensäure) sind im Verhältnis von 85—90% im Leinöl, das verfüttert wurde, enthalten. Dieselben werden ohne Zweifel als solche oder in Form von Glyceriden in die Milch übergehen und das Ansteigen der Jodzahl bedingen. Die Tatsache, daſs die Jodzahl nach Aussetzen der Leinölfütterung des Tieres langsam heruntergeht, erklärt Vf. damit, daſs die Bestandteile des Leinöles, die sich in den Fettdepots abgelagert haben, lange dort zurückgehalten werden und nur allmählich in die Milch übergehen. Das Milchfett sättigt sich viel schneller mit dem Nahrungsfette als das Depotfett. Ersteres tritt durch die Fettdepots und ohne vorherige Ablagerung in den Depots in die Milch ein. Ob das Nahrungsfett in Form von neutralem Fett oder in Gestalt seiner Komponenten in die Milch übergeht, ist noch nicht entschieden. (Z. f. Biolog. **45**. 353—71. Inst. f. allgem. Pathol. Univ. Kiew.) PROSKAUER.

A. Gürber und **B. Hallauer**, *Über Eiweiſsausscheidung durch die Galle.* Die Unterss. ergaben als wesentlichstes Resultat, daſs das Nicht- oder nicht vollkommene Erscheinen in die Blutbahn gebrachter Körper fremder Eiweiſsstoffe (Kaseïn) im Harn nicht als ein Beweis dafür gelten kann, daſs diese Eiweiſskörper im Organismus zum Teil oder völlig assimiliert werden, solange es nicht feststeht, daſs sie nicht durch die Galle in den Darm ausgeschieden und damit den physiologischen Bedingungen für die n. Assimilation zugeführt werden. Alle bisherigen Unterss. über die Assimilation intravenös oder subkutan verabreichter heterogener Eiweiſsstoffe bedürfen daher einer entsprechenden Nachprüfung. Die direkte Assimilation des Kaseïns erscheint den Vff. nicht wahrscheinlich; zwar wurde durch Harn und Galle schätzungsweise nur etwa $^1/_3$ des injizierten Kaseïns wiedererhalten, jedoch würde bei längerer Versuchsdauer alles Kaseïn in den beiden Ausscheidungen wiedergefunden worden sein. (Z. f. Biolog. **45**. 372—79. Physiolog. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

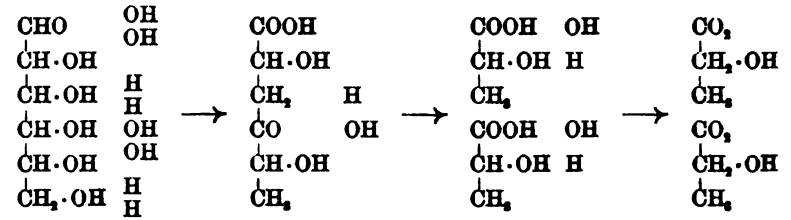
Ernst J. Lesser, *Über Stoffwechselversuche mit den Endprodukten peptischer und tryptischer Eiweiſsverdauung.* Es fragte sich bei diesen Verss., ob vollständig albumosefreie, peptische und tryptische Verdauungsprodd. im stande sind, das Eiweiſs der Nahrung zu ersetzen. Eine 27 Tage lang der Pepsineinw. ausgesetzte Lsg. von Wittepepton wurde nach dem Eindampfen zum Sirup mit A. gefällt und der Nd. zu den Verss. benutzt; als tryptisches Verdauungsprod. diente Fibrin, das unter Toluolzusatz 40 Tage lang mit Schweinepankreas zusammenblieb. Das peptische Präparat ergab Zahlen, aus denen Vf. schlieſsen zu müssen glaubt, daſs dasselbe vielleicht das Eiweiſs zu ersetzen vermag, während dies für das tryptische Prod. nicht möglich war. Die Synthese des Eiweiſses aus den peptischen und tryptischen Spaltungsprodd. setzt voraus, daſs diese alle gleichzeitig zur Aufnahme aus dem Darmkanal gelangen, also keins vor dem anderen resorbiert wird und keins vor dem anderen durch die Säfte in Abscheidungsorgane geführt wird. Diese Bedingung könne man sich aber kaum als erfüllbar denken. (Z. f. Biolog. **45**. 497—510. Physiol. Inst. München.) PROSKAUER.

Ernst Weinland, *Über die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanz bei Ascaris.* In Fortsetzung seiner Studien über die Kohlehydratzers. bei Ascaris (Z. f. Biolog. **42**. 55; C. **1901**. II. 1232) stellte Vf. Unterss. über die Frage an, ob die Ascariden N in elementarer Form auszuscheiden vermögen. Es ergab sich, daſs die Menge des von den hungernden Ascariden pro Tag ausgeschiedenen N für 100 g Tier 15—20 mg N beträgt; wird mehr N im Auſsenwasser gefunden, so rührt dies von der Mazeration der Tiere her. Bei der Zers. ihrer N-haltigen Substanz scheiden die Ascariden keinen N in elementarer Form aus in Mengen, die die Grenze der Versuchsfehler überschreiten würden. Der gesamte N der zersetzten Substanzen

wird vielmehr in NH_3 und NH_2-Derivaten (auch nicht als Nitrit oder Nitrat) von dem Tiere abgegeben. Die erzeugten Zersetzungsprodd. bestehen zu etwa $^1/_3$ aus NH_3. Bei der Phosphorwolframsäurefällung erscheint der gröfsere Teil des N der abgegebenen Zersetzungsprodd. im Nd., der kleinere im Filtrat der Fällung. Es ist dies ein Verhalten, das mit dem anderer niederer Tiere übereinstimmt, während es weit von demjenigen der Säugetiere abweicht. (Z. f. Biolog. **45**. 517—31. Physiol. Inst. München.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und **Jacob Meisenheimer**, *Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.* Über den Mechanismus der Zuckerspaltung bei der alkoh. Gärung liegen bisher keine experimentellen Daten vor. Bei Anwendung von lebender Hefe hat man gelegentlich eine B. von Säuren konstatiert; die Vff. haben nun bei zellfreier Gärung die Entstehung von Essigsäure und i-Milchsäure nachweisen können. Durch bakteriologische Kontrolle konnte ausgeschlossen werden, dafs die Säurebildung durch Lebewesen erfolgt, besonders aber durch die Rolle zugesetzter freier Milchsäure; diese hemmt nämlich vollständig die Entw. der sehr empfindlichen Milchsäurebakterien. In einigen Fällen verschwand aber die zugefügte Milchsäure. — Die Isolierung der Milchsäure geschah durch Ausäthern der stark konz. und angesäuerten Lsg., Überführung in das Blei- und schliefslich ins Zinksalz. Die Milchsäure war stets die gewöhnliche optisch inaktive. In manchen Fällen trat auch ohne Zusatz von Zucker im Hefepreſssaft B. von Milchsäure ein, die aus dem reichlich vorhandenen Hefeglykogen hervorgeht. — Die Bestimmung der Essigsäure geschah durch Wasserdampfdest., und zwar ohne Säurezusatz, um eine Zers. der im Preſssaft anwesenden Eiweifskörper zu vermeiden. Die als Ag-Salz abgeschiedene Essigsäure war mit geringen Mengen höherer Fettsäuren verunreinigt, die durch Verseifung irgend welcher Hefefette gebildet waren. Das seltsame Verhalten des Preſssaftes, der bald B., bald Verschwinden von Milchsäure bewirkt, erklärt sich am einfachsten durch die Annahme zweier Enzyme, von denen das eine den Zucker in Milchsäure spaltet, das andere aber deren Zerlegung in CO_2 und A. besorgt; die Ggw. beider, resp. das Überwiegen des einen Enzyms hängt aber von dem physiologischen Zustand der angewandten Hefe ab. — A. v. BAEYER hat zuerst für die Spaltung des Zuckers in CO_2 und A. Sauerstoffverschiebung im Molekül angenommen; diese Hypothese, in deren ursprünglichen Form die unwahrscheinliche Reduktion der Aldehydgruppe postuliert war, formulieren die Vff. anders, indem sie die intermediäre Entstehung einer Dioxy-γ-ketonsäure annehmen, die nach Art der Acetessigsäure in Essigsäure und Milchsäure, resp. CO_2 und A. zerfallen soll:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 417—28. 6/2. [25/1.] Berlin. Chem. Lab. der Landw. Hochschule.) NEUBERG.

W. Omelianski, *Über die Zersetzung der Ameisensäure durch Mikroben.* Die

Unterss. sollten Aufklärung über die im Boden, Dung u. dgl. vor sich gehenden Endzerss. organischer SS. geben. Als Repräsentanten der letzteren wählte Vf. die Ameisensäure. Bereits MAASSEN (Arbb. Kais. Ges.-A. **12**. 340) gibt eine Reihe von Bakterien an, die energisch Ameisensäure zerlegen; der LOEWsche Bacillus methylicus (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **12**. 462) vermag ebenfalls in Lagg. von Ameisensäure zu wachsen u. fand sich nach KATAYAMA in verschiedenen Bodenarten Japans vor. Nach der Methode der „elektiven Kultur" gelang es dem Vf., aus Pferdemist, mit dem Calciumformiat enthaltende Nährlsg. bestimmter Art infiziert worden war, ein Bakterium zu züchten, das als Ameisensäurezersetzer par excellence gelten kann, nämlich das *Bakterium formicicum*. Es gehört zu den fakultativen Anaeroben. Über die morphologischen Eigenschaften desselben sei auf die Beschreibung im Original verwiesen. Das Bakt. formic. koaguliert Milch, reduziert Nitrate zu Nitriten und verkalkt sich in der ameisensaures Calcium enthaltenden Nährfl. zu Plättchen, indem es sich mit $CaCO_3$ umhüllt. Natriumformiat wird von ihm unter B. von Na_2CO_3 zers.; die Alkalität des Nährbodens wird dadurch erhöht. Die Zers. des Calciumformiats geht unter Entw. von 1 Vol. CO_2 und 2 Vol. H von statten, so daſs man dafür die Gleichung $Ca(CHO_2)_2 + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2H_2$ aufstellen kann. Eine schnelle und starke Zers. des Formiats führt man durch Impfen von gewöhnlicher Bouillon mit 0,2—0,3% des Salzes herbei. Die mit Chlf. versetzte Nährlsg. gärt nicht, so daſs hier nicht etwa eine Funktion der narkotisierten Bakterienleiber, sondern eine Zers. durch lebende Mikroben vorliegt.

Andere SS. der Fettreihe wurden vom Bakt. form. nicht zerlegt. Glykose, Galaktose, Milchzucker, Mannit, Dulcit, Arabinose, Maltose werden von ihm vergoren, dagegen nicht Rohrzucker, Stärke, Dextrin, Inulin, Gummi, Äthylenglykol, Glycerin und Erythrit. Methylalkohol verhindert sein Wachstum (im Gegensatz zum LOEWschen Bac. methylicus). Aus Mannit erzeugte das Bakt. form. 1,2% H, 30,4% CO_2, 18,5% A., 0,7% Ameisensäure, 3,8% Essigsäure und 45,4% Milchsäure. Die Nährlsg. bestand aus 2% Mannit, 0,1% KH_2PO_4, 0,1% $(NH_4)_2HPO_4$, 0,05% $MgSO_4$ und 0,02% NaCl. In Bezug auf die *Mannitgärung* muſs das Bakt. form. als Milchsäureferment angesprochen werden; die isolierte Milchsäure war linksdrehend. Läſst man Mannit in 0,1%ig. Peptonlsg. vergären, so erhält man statt der linksdrehenden Milchsäure inaktive, aber in relativ geringer Menge, dafür jedoch viel Bernsteinsäure. — *Dulcit*, in der obigen Nährlsg. (ohne Pepton) mit dem Bakt. formicic. vergoren, lieferte 1% H, 30,5% CO_2, 11,2% Essigsäure, 0,5% Ameisensäure, 25,8% Milchsäure und (aus der Differenz berechnet) 31% Bernsteinsäure. — Die *Glykose-* u. *Milchzucker*gärung durch Bakt. formicic. verlief wie diejenige der höheren AA. Die Glykose gab Links-, der Milchzucker optisch-inaktive Milchsäure; in letzterem Falle war auch noch viel Bernsteinsäure entstanden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 177—89. 256—59. 317—27. Lab. von S. WINOGRADSKY im Inst. f. exper. Med. Petersburg.) PROSKAUER.

Franz Ballner, *Experimentelle Studien über die physiologische Bakterienflora des Darmkanals*. Vf. teilt seine Verss. über Feststellung und Verteilung der Bakterienflora im Verdauungstraktus des Kaninchens mit; die antibakterielle Kraft des Magensaftes reicht nicht hin, um alle mit der Nahrung eingeführten Mikroorganismen abzutöten. Vom Magen bis zum Cöcum findet sich nirgends ein konstant wiederkehrender Typus von Mikroorganismen; sie variieren bei den einzelnen Tieren und in den einzelnen Abschnitten des Verdauungskanals, ihre Zahl ist in den oberen Partien an und für sich eine geringe, in den unteren Abschnitten kommt sie im Vergleich zu der hohen Anzahl von kultivierten Kolikolonien quantitativ fast gar nicht in Betracht. — Eine Abnahme der Keimzahl bei Zufuhr von ausschlieſslich keimfreier Nahrung war auch nach 7-tägiger Dauer der Verss. nicht zu bemerken.

Vf. bestimmte ferner den Sterilitätsindex, d. h. das Verhältnis der Zahl toter und lebender Individuen in der Bakterienflora, den Einfluſs der verschiedenen Rkk. des Nährbodens auf das Wachstum der Fäcesbakterien u. berichtet über die Anzahl der anaeroben Bakterien in den menschlichen Fäces. Er richtet sich gegen die Resultate KLEINS, der nur 1,1% von der Gesamtzahl der in den Fäces mkr. gezählten Bakterien lebend gefunden hat, und gegen dessen Schluſsfolgerung, daſs den Bakterien irgend welche Rolle bei der Verdauung im Kaninchendarmkanal abzusprechen sei. (Z. f. Biolog. **45**. 380—419. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Lindner und **P. Matthes**, *„Montanin", ein neues Desinfektionsmittel.* Als Nebenprod. bei der keramischen Industrie gewonnen, bildet Montanin eine fast farblose, geruchlose Fl., die als wichtigsten Bestandteil die antiseptisch wirkende Kieselfluorwasserstoffsäure enthält. Es ist als Anstrichmittel für Kellerwandungen geeignet, wobei die Trockenlegung feuchter Wände auf der B. von Flufsspat, Kieselsäure und Tonerde beruht. Ferner bringt Montanin sowohl Hefen, wie Schimmelpilze und Bakterien leicht zum Absterben und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, was für die Reinigung von Leitungen und Holzgefäſsen besonders wichtig ist. Endlich ist es ein vorzügliches Imprägnierungsmittel für Bottiche und Lagerfässer. Die Einw. des Montanins auf die in Brauerei- u. Brennereibetrieben gangbaren Metalle ist gleich Null zu rechnen. (Deutsche Essigindustrie **8**. 20—22. 22/1. Berlin. Botan. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.) VOLLAND.

G. v. Bunge, *Der Kalk- und Eisengehalt unserer Nahrung.* Es tritt an zwei anorganischen Nahrungsstoffen leicht Mangel in unserer Nahrung ein: an CaO u. Fe (Z. f. Biolog. **41**. 155; C. **1901**. II. 46). Vom Eisen weiſs man, daſs die Menge desselben in der Milch für den wachsenden Organismus zu gering ist, an CaO sind alle unsere wichtigeren Nahrungsmittel weit ärmer als die Frauenmilch. Vf. führt den CaO- und Fe-Gehalt einer Reihe von Nahrungsmitteln an, dessen Kenntnis für die rationelle Ernährung der rasch wachsenden Kinder und der Frauen im Zustand der Gravidität wichtig ist. Man muſs ferner wissen, in welcher Bindung CaO und Fe in der Nahrung enthalten sind. Nach der Untersuchung des Vfs. über die Kalkbindung in der Milch muſs CaO, wenn es mit Käsestoff chemisch verbunden ist, eine sehr lockere Verb. damit bilden. Auch an andere organische Bestandteile der Milch kann die Hauptmasse von CaO nicht fester gebunden sein, da sie durch Ammoniumoxalat als Ca-Oxalat gefällt wird. Eine festere Verb. könnte diejenige des CaO mit Albumin und Globulin vorstellen. — Schlieſslich glaubt Vf., der sich von der Lsg. des Calciumphosphats durch Citronensäure und Milchzucker beim direkten Vers. nicht hat überzeugen können, daſs noch andere organ. Stoffe mitwirken müssen, um das CaO in der Milch gel. zu erhalten. Es wäre denkbar, daſs auch bei der Resorption und Assimilation des CaO im Tierkörper eine bestimmte Kombination gewisser organ. Stoffe mitspielen muſs, u. erscheint es demnach fraglich, ob anorganische CaO-Salze — wie die im Trinkw. — unter allen Umständen resorbierbar und assimilierbar sind. (Z. f. Biolog. **45**. 532—39. Basel.) PROSK.

M. Lindet, *Über die Wahl eines Konservierungsmittels für Milchproben zur Analyse.* Vf. hat in Betracht gezogen Sublimat, Chlf., Thymol, Formaldehyd und Kaliumdichromat. Er empfiehlt einen Zusatz von 0,5 g $K_2Cr_2O_7$ oder 60 Tropfen Formol, je auf 1 l bezogen. Liegt der Verdacht vor, daſs eines dieser Mittel schon zu einer unerlaubten Konservierung der zu untersuchenden Milch Verwendung ge-

funden haben könnte, so prüft man auf Formaldehyd nach MARISON und MAGNET mit Diaminophenol, auf $K_2Cr_2O_7$ mit Silbernitrat, das noch 0,020 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter Milch an der Farbe des gebildeten Silberchromats erkennen läfst. Man benutzt zur Konservierung dann das in der Milch noch nicht vorhandene Mittel. (Ann. Chim. anal. appl. 8. 447—49. 15/12. 1903.) WOY.

Arthur Lux, *Über den Gehalt der frisch gemolkenen Milch an Bakterien.* In 260 Kuh- und 95 Ziegenmilchproben fanden sich vorzugsweise 6 Arten von Bakterien vor: Staphylococcus mastitis albus (GUILLEBEAU), Staphyloc. mastitis aureus (GUILLEBEAU), Galactococcus versicolor (GUILLEBEAU), Bakter. prodigiosum (EHRENBERG) und Bakter. luteum (ZIMM.). Der Gehalt an Bakterien in den verschiedenen Portionen des Sekretes einer Drüse wechselt ungemein stark. Entgegen der bis jetzt allgemein geglaubten Annahme ist der erste Milchstrahl nicht der keimreichste; speziell kann von einem dem Zitzenkanal der Milch vorgelagerten Bakterienpfropf nicht die Rede sein. In dem Geäste der Milchgänge einer Drüse fand sich ebenfalls eine nach Bezirken verschiedene Bakterienflora. Der Bakteriengehalt eines Drüsenbezirkes wird durch das Melken stark vermindert. An eine vollständige Entfernung ist jedoch nicht zu denken, u. der Keimgehalt regeneriert sich zwischen zwei Melkzeiten wieder. Bei längerem Aufenthalt des Sekretes in der Drüse war eine Zunahme der Keime bemerkbar.

Es scheint, als hätte Grasfütterung zu einer Keimvermehrung geführt. Sichere Schlüsse über die Fütterungseinflüsse auf den Bakteriengehalt der Milch ergaben sich aber nicht. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. **11**. 195—201. 267—77. Neuhausen [Sachsen]. Veterin.-pathol. Inst. Bern.) PROSKAUER.

G. Marpmann, *Zur Milchkonservierung und über Milchrahm mit Tuberkelbacillen.* Die mit Formalin, Bichromat, Aluminaten u. s. w. haltbar gemachte Milch ist für den Gebrauch als Nahrungsmittel völlig unbrauchbar; zu letzterem Zwecke eignet sich ein Zusatz von 0,5—1‰ Hexamethylentetramin. Allerdings entsteht dadurch keine Dauermilch, wohl aber wird die Genufsfähigkeit der Milch innerhalb 24 Stdn. erhalten. Für die Fleischerhaltung läfst sich obige Aldehydverb. gleichfalls verwenden.

In den Rahm können Tuberkelbacillen mit übergehen, da ihre D. geringer ist, als die der Magermilch. (Milch-Ztg. **33**. 7—8. 2/1. Leipzig.) PROSKAUER.

H. Will, *Über Harztrübung im Bier.* Die ungemein selten vorkommende Harztrübung im Bier, die häufig mit Trübungen durch Glutinkörperchen verwechselt und auf das Hopfenharz zurückgeführt wird, bedarf noch der wissenschaftlichen Aufklärung. Vf. zweifelt daran, dafs das Hopfenharz die Ursache der sog. Harztrübung sei. In trüben Bieren liefs sich durch Abcentrifugieren der Harztröpfchen und durch die Rk. mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 (violette Färbung) nachweisen, dafs es sich um Harztröpfchen aus dem Pech handelt. Die bis jetzt darüber angestellten Ermittlungen lassen wohl den Schlufs zu, dafs die Ursache in der Picharbeit zu suchen sei; möglicherweise gelangt das Pech in überhitztem Zustande in das Gebinde. Die aus dem h. Pech sich entwickelnden Dämpfe, die im wesentlichen aus Harzöl bestehen, schlagen sich an den Wandungen des Gebindes nieder und erscheinen als bläulich irisierende Überzüge. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 29—30. 15/1. Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

J. Laborde, *Über das Ferment der schal gewordenen oder umgeschlagenen Weine.* Früheren Beobachtungen des Vfs. zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1223; C. **98**. II. 53), sind die in jungen gesunden oder alten, in der Flasche veränderten Weinen befindlichen Mikroben, ebenso wie das Ferment von GAYON u. DUBOURG,

Mannitfermente. Im Jahre 1900 hat Vf. dann mit der Reinkultur eines solchen aus einem neuen Wein isolierten Fermentes in zuvor sterilisierten Weinen Veränderungen hervorgerufen, die dem Wein alle Eigenschaften eines umgeschlagenen Weines erteilten, u. daraus geschlossen, dafs das Auftreten dieser Krankheit nicht an die Vereinigung mehrerer, verschiedener, miteinander in Symbiose lebender Fermente gebunden sei. Um eine weitere Bestätigung dieser Schlufsfolgerung zu erhalten, versetzte Vf. je 3 Proben eines sterilisierten jungen Weifs- und Rotweines 1. mit dem Mannitferment von GAYON u. DUBOURG, 2. mit dem oben erwähnten Ferment aus dem Jahre 1900, und 3. mit einem Ferment, welches aus einem in der Flasche umgeschlagenen Weine des Jahres 1890 stammte. Er beobachtete nach $2^1/_2$ Jahren, dafs die Aktivitat der 3 Mikroben sowohl untereinander, als auch in Bezug auf die beiden Weinsorten eine verschiedene war. Sie war beim Rotwein eine gröfsere als beim Weifswein, und nur das letzte der 3 Fermente hatte einen völlig umgeschlagenen Wein erzeugt. Das Ferment 2 war weniger wirksam, und das Ferment 1 schien überhaupt kein für das Umschlagen des Weines spezifisches zu sein.

Um sich von der Einheitlichkeit seiner beiden Fermente (2 und 3) zu überzeugen, hatte Vf. zu Beginn der $2^1/_2$ Jahre dauernden Verss. die 3 Fermente in Hefew. eingesät, welches teils 20 g Glucose, teils 20 g Lävulose pro Liter enthielt. Hierbei konstatierte er, dafs sich die 3 Fermente der Glucoselsg. gegenüber völlig gleich verhielten, während sie der Lävuloselsg. gegenüber, hauptsächlich nach zweimonatlicher Einw., ein graduell verschiedenes Verhalten zeigten. Hierbei stellte sich heraus, dafs der auf Kosten der Lävulose gebildete Mannit nach dem Verschwinden der Lävulose selbst angegriffen wird und endlich ebenfalls völlig verschwindet. — Es läfst sich also folgern, dafs im Wein fadenförmige Fermente vorkommen, welche einerseits Mannitfermente sind, andererseits das Umschlagen des Weines hervorrufen, und die ferner von der Natur der Umgebung sehr stark beeinflufst werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 228—31. [25/1.*].) DÜSTERB.

Agrikulturchemie.

Paul Sorauer, *Zur anatomischen Analyse der durch saure Gase beschädigten Pflanzen.* 1. *Salzsäureschäden bei Getreide.* Auf Grund vergleichender Unterss. von Pflanzen, die unter verschiedenen Kulturverhältnissen in rauchfreien Gegenden, und von solchen Pflanzen, die in möglichst reinen Fällen unter der Einw. von HCl-Gas im natürlichen Feldbetriebe erwachsen waren, gelangt Vf. zu dem Ergebnis, dafs die an den Pflanzen auftretenden Merkmale, die man bisher als charakteristisch für Säurebeschädigung ansah, sich auch bei Pflanzen zeigen, die nicht unter dem Einfluls von Rauch stehen. Spezifische Schädigungsformen sind nicht aufzufinden. Trotzdem ist die anatomische Unters. zur Beurteilung derartiger Schädigungen sehr wertvoll, denn abgesehen von der Ermittlung parasitärer Vorkommnisse bei rauchbeschädigten Pflanzen, sind sichere Anhaltspunkte für das Vorhandensein von *Rauchschäden* erst durch Feststellung des quantitativen Auftretens der einzelnen anatomischen Merkmale zu gewinnen. Um in der Feststellung quantitativer Unterschiede in der Ausbildung der einzelnen Schädigungsformen gegenüber einem gleichen Pflanzenmaterial aus der nächstliegenden rauchfreien Umgebung Sicherheit zu gewinnen, ist jedoch ein eingehendes Vorstudium nötig. Vf. empfiehlt, staatlicherseits besondere „Kommissionen für Rauchschäden" zu bilden, die aus Chemikern, Pathologen, Technikern und Landwirten zu bestehen hätten. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **21**. 526—35. 28/1. 1904. [14/12. 1903.].) MACH.

J. Dumont, *Über die Verteilung des Kaliums im Ackerboden.* Vf. hat die Verteilung des Kaliums unter den verschiedenen Bestandteilen des Bodens von Grignon und de la Creuse studiert. Der Boden von Grignon bestand zu 17,2% aus grobem Sand, zu 4,6% aus Kalk, zu 59,3% aus feinem Sand, zu 16,8% aus Ton und zu 1,6% aus Humus, der kalkfreie Boden von de la Creuse zu 44% aus grobem Sand, zu 38,8% aus feinem Sand, zu 4,5% aus Ton u. zu 12,7% aus Humus. Es wurde gefunden, dafs 100 kg Kalium sich wie folgt verteilten. 1. Boden von Grignon: grober Sand: 16,55%, feiner Sand: 65,78%, Ton: 17,67%. — 2. Boden von de la Creuse: grober Sand: 70,93%, feiner Sand: 26,37%, Ton: 2,70%. — Aus diesen Zahlen geht die grofse Verschiedenheit der Verteilung des K selbst in Böden von gleichem Kaliumreichtum deutlich hervor. Nimmt man an, dafs die chemische Aktivität eines Bodens in erster Linie durch die feinsten Bestandteile desselben ausgeübt wird, so wird ein Zusatz von Kalidünger stets notwendig sein, wenn der Gehalt an feinem Sand und Ton unter 25% sinkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 215—17. [25/1.*].) DÜSTERBEHN.

Max Hoffmann, *Eine Studie über den Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe.* Vf. unterzieht die bisherigen einschlägigen Arbeiten einer eingehenden kritischen Würdigung. Aus dem vorhandenen Analysenmaterial, soweit es für den vorliegenden Zweck brauchbar war, hat Vf. die Mittelzahlen der für die Erzeugung einer n. Rübenernte nötigen Nährstoffe berechnet. Es hat sich hierbei ergeben, dafs 200 Zentner Rübentrockensubstanz (800 Zentner Frischrüben) zu ihrer Erzeugung 156,9 kg N, 71,4 kg P_2O_5 u. 145,7 kg K_2O benötigen. In der Asche sind im Mittel enthalten bei der Rübe 39,01% K_2O u. 11,98% P_2O_5, beim Blatt 17,7% K_2O u. 5,20% P_2O_5. Der mittlere N-Gehalt der Rübe beträgt 0,208%, der des Blattes 0,340%. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 1—32. Von d. Kgl. landw. Hochsch. Berlin preisgekrönte Arbeit.) MACH.

J. Hansen, *Die Wirkung der Kornrade auf die Milchproduktion.* In zwei Versuchsreihen hat Vf. zu ermitteln gesucht, in welcher Weise die Verabreichung eines stark kornradehaltigen Futters (es wurden gemahlene Trieurabgänge mit 18,9, bezw. 63,7% Kornrade bis zu einer Menge von 5,25 kg reiner Rade auf 1000 kg Lebendgewicht verwendet) auf die Milchproduktion einer trächtigen Kuh u. zweier nicht trächtigen Kühe einwirkte. Das Radefutter wurde an Stelle von Weizenkleie, die im Nährstoffgehalt um ein geringes ärmer war, gegeben. Aus den ausführlich wiedergegebenen Versuchsergebnissen zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die Kornrade ruft selbst in gröfseren Mengen bei den Kühen keine gesundheitsschädlichen Störungen hervor. Ein Futter mit 40% Radegehalt, wahrscheinlich auch noch ein solches mit 50%, wird ohne Nachteil von den Tieren gefressen. — 2. Die Milchsekretion wird bezüglich der Milchmenge u. der Produktion an Fett u. Trockensubstanz eher vorteilhaft als nachteilig beeinflufst. — 3. Die Kornrade schädigt dagegen die Qualität der Butter in erheblichem Grade, so dafs vor der Fütterung von nennenswerten Mengen an Milchkühe gewarnt werden mufs. Während die Milch während der Kornradefütterung einen n. Geschmack besafs, war die Butter, abgesehen davon, dafs die Butterbildung erst nach sehr langer Zeit vor sich ging, von sehr minderwertiger Qualität, bröckelig, streifig, sofort ranzig und schon am zweiten Tage nach dem Buttern kaum genieſsbar. (Landw. Jahrbb. **32**. 899—927. 5/2. Bonn-Poppelsdorf. Akad. Gutswirtsch.) MACH.

Oscar Hagemann, *Untersuchungen über die Giftigkeit der Kornrade.* Aufser einer Prüfung der Giftigkeit der verfütterten Kornrade überhaupt hat Vf. die Wirkung kornradehaltigen Futters in verschiedenen Mengen und in verschiedener

Form an gesunden, kranken, sowie an trächtigen Haustieren festzustellen gesucht. Das aus ausgelesenen Radesamen in ziemlich reiner Form dargestellte *Githagin* (gewonnen durch 8-tägige Extraktion mit absolutem A. u. Reinigung des in braunen Krusten abgeschiedenen Sapotoxins mit Ä.) erwies sich bei Verabreichung gröfserer Mengen an Hähne, Gänse u. Frösche als stark giftig. Die tödliche Dosis für einen jungen, etwa 1 kg schweren Hahn betrug 1,25—1,5 g des Präparats; junge, etwa 4 kg schwere Gänse starben nach 3—5 g. Die Fütterungsverss. mit Rade haben folgendes ergeben: 1. An Mastschweine, noch wachsende Schweine und trächtige Sauen können Futtermischungen verfüttert werden, die bis zu 60% reiner Kornrade enthalten, ohne dafs eine Gesundheitsschädigung nachzuweisen ist. — 2. Ausgewachsene, ca. 600 kg schwere Kühe erhielten täglich bis zu 2,5 kg Kornrade, ohne dafs die Tiere krank wurden. — 3. Von 5 trächtigen Kühen hat zwar eine verkalbt, doch ist es durchaus nicht erwiesen, dafs hieran die Rade schuld war. Auch die bei einer anderen Kuh sich zeigende akute fieberhafte Erkrankung läfst sich nicht auf die Verfütterung der Kornrade schieben, da die für Radevergiftungen von DIECKERHOFF beobachteten Symptome nicht eintraten, u. das Tier nach drei Tagen wieder gesund war. — 4. Kornrademischungen, die mit Malzkeimen, bezw. mit frischen Trebern der Gärung überlassen wurden, erwiesen sich bei Rindern als unschädlich. — 5. An kranke u. an krank gemachte Kühe u. Schweine verfütterte Kornrade zeigte keine Giftwirkung. — 6. Dagegen ist ein schädlicher Einfluſs auf die Milch konstatiert worden; die aus Kuhmilch gewonnene Butter war krümlig-bröcklig u. sofort nach dem Buttern ranzig, u. bei einer säugenden Sau gediehen in zwei Fällen die Jungen schlechter wie nachher, als die Kornrade nicht mehr gefüttert wurde. Vf. schliefst demnach aus seinen Unterss., dafs die Verfütterung eines radehaltigen Futters, wie es im n. Müllereibetriebe gewonnen wird, bei den Haustieren keine Vergiftung hervorruft, u. ferner, dafs Milchkühe nach reichlicher Radefütterung Milch mit einem minderwertigen, nicht normalen Fette geben. (Landw. Jahrbb. **32**. 929—48. 5/2. Bonn-Poppelsdorf. Landw. Akad.) MACH.

Analytische Chemie.

C. Kippenberger, *Neue Apparate zur Maſsanalyse.* Ein neuer *Bürettenhalter.* Vf. hat einen aus einzelnen Teilen zusammenschiebbaren Bürettenhalter konstruiert, den man beliebig vergröfsern oder verkleinern kann, so dafs bis 8 Büretten gleichzeitig in ihm Aufnahme finden. *Bürettenverschluſs.* Statt eines Stückchens Glasstab schiebt Vf. das Glasrohr Fig. 12 ein, das unten 4 Löcher hat. Durch einen Druck mit dem Finger auf das Rohrende wird eins von den Löchern durch die Rinnenbildung im Gummischlauche freigelegt und der Fl. der Durchgang gestattet. Zu beziehen durch MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin.

Fig. 12.

(Chem.-Ztg. **27**. 1255. 23/12. 1903.) WOY.

M. Dennstedt, *Zur vereinfachten Elementaranalyse.* Gegenüber Vfs. vereinfachter Elementaranalyse hat CHARITSCHKOFF vorgebracht, es sei ihm bei Petroleum u. dessen Prodd. häufig unverbrannte Substanz, event. unter Explosionserscheinungen über den Platinquarz gegangen, ferner habe er zu viel H und C, oft über 100% gefunden. Das erstere kann nur eintreten, wenn der Vorschrift zuwider nicht jederzeit für überschüssigen Sauerstoff gesorgt wird. Vf. hat eine grofse Zahl von Petroleumverbrennungen mit stets richtigen Resultaten ausgeführt. Um die Mög-

lichkeit, wie man über 100% finden kann, zu erklären, hat Vf. eine Reihe blinder Verss. gemacht u. in der Tat beim $CaCl_2$-Rohr Zunahme von 1—2 mg, beim ersten Natronkalkrohr bis 10 mg gefunden. Das erste Mal erklärte sich die Gewichtszunahme dieses Natronkalkrohres dadurch, daſs bei der Füllung des $CaCl_2$-Rohres in das dem Verbrennungsrohr abgewendete kleine Ansatzröhrchen des $CaCl_2$-Rohres $CaCl_2$-Partikelchen hineingestäubt waren, die so winzig waren, daſs sie mit bloſsem Auge kaum wahrnehmbar waren. Nach Entfernung dieser Chlorcalciumstäubchen hörte die Gewichtszunahme im ersten Natronkalkrohr sofort auf. Der betreffende Teil des $CaCl_2$-Rohres stand auch bei geschlossenen Hähnen mit der Aufsenluft in Verbindung, sättigte sich mit W. u. gab dieses während der Verbrennung an den durchgeleiteten trocknen Luftstrom ab. In einem anderen Falle war frisch genommener Kautschukschlauch an einer Gewichtszunahme des Natronkalkrohres schuld. Mancher jetzt in den Handel kommende Kautschuk zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und gibt diese, selbst wenn man die Glasröhrchen der App. in ihnen unmittelbar aneinander stossen läſst, an den trocknen Gasstrom ab. Man trockne die Schlauchstücke und bewahre sie bis zur Verwendung im Exsikkator auf. An Stelle des Platinquarzes kann man bei der Verbrennung auch dünnes gerolltes Platinblech verwenden, das dieselben Dienste leistet. Vf. benutzt ein durch Rollen in schrägem Winkel über einen Glasstab lockenartig gestaltetes Platinblech von 1,5 cm Breite und 7 cm Länge. (Chem.-Ztg. **28**. 35—36. 13/1. Chem. Staatslab. Hamburg.) Woy.

Otto Förster, *Beitrag zur Bodenanalyse.* Vf. schlägt folgende Vereinfachung der bisher recht umständlichen Bodenanalyse vor: In einem Kolben pipettiert man zu 100—200 g lufttrockene Feinerde so viel 10%ig. HCl, daſs auf 100 g Erde 300 ccm S. kommen, entfernt entwickelte CO_2 durch Einblasen, wägt den Kolben und erwärmt ihn 3 Stdn. auf dem Wasserbade, bringt nach dem Erkalten auf das alte Gewicht und gibt so viel W. zu, daſs auf 100 g Erde 1000 ccm Fl. kommen, filtriert durch ein Faltenfilter u. dampft ein genau abgemessenes Vol. des Filtrats unter Zusatz von 5—10 ccm HNO_3 zur Abscheidung der SiO_2 zur Trockene. Der sonst empfohlene Bromzusatz wirkt durch B. von NH_4Br, das Tonerde in Lsg. hält, später störend. Man nimmt mit HCl-haltigem W. auf und füllt auf den 4. oder 5. Teil des früheren Vol. auf, so daſs 100 ccm etwa 40—50 g lufttrockener Erde entsprechen. In einer 20—50 g Erde entsprechenden Menge dieser Fl. fällt man P_2O_5 nach Abstumpfung der S. durch NH_3 mit 100 ccm Ammoniummolybdatlsg. durch 15 Min. langes Einstellen in ein auf höchstens 80° erwärmtes Wasserbad, filtriert durch ein 7 mm Filter u. bestimmt P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$. Zur Best. des Kalis dampft man eine gleiche Menge Fl. in einer Platinschale zur Trockene, glüht den Rückstand schwach, oxydiert durch Zugabe von etwas W. mit einigen Tropfen H_2O_2, fällt h. durch Ammoniumcarbonat, wäscht mit h. W. aus, dampft das Filtrat ab, glüht schwach, löst in wenig W., gibt eine hinreichende Menge $BaCl_2$ u. etwas HCl zu, dampft wieder ein, löst in W., filtriert und fällt im Filtrat K_2O durch Platinchlorid. Zur Kalkbest. macht man eine 30 g Erde oder weniger entsprechende Menge Fl. ammoniakal., gibt in Siedehitze eine Lsg. von 4—5 g Ammoniumoxalat zu, macht sofort essigsauer und erwärmt im sd. Wasserbade bis die Fl. hell erscheint, filtriert durch ein doppeltes Filter, wäscht oberflächlich aus, verascht das Filter samt Nd. und löst den Glührückstand in einem 150 ccm Kolben durch HCl. Zu dieser Lsg. gibt man eine genügende Menge Ammoniumphosphat, übersättigt mit reinem NaOH und erhitzt mit Ammoniumpersulfat 3—8 Min. lang zum Sieden, macht nach dem Erkalten essigsauer, füllt zur Marke und filtriert. In 100 ccm des so von Fe, Al und Mn befreites Filtrates bestimmt man CaO. Die Magnesia bestimmt Vf. nicht im Filtrate der Kalkbest., sondern in einer neuen etwa 30 g

Erde entsprechenden Menge der ursprünglichen salzsauren Lsg. Man gibt zur sauren Lsg. einen Überschuſs Ammoniumphosphat, wobei die Fl. farblos bleiben muſs oder noch S.-Zusatz erfolgt, bringt die Fl. dann auf 2% NH_3-Gehalt, rührt $^1/_2$ Stunde im Rührapp. aus, gibt 50 ccm der in der Superphosphatanalyse verwendeten Ammoniumcitratlsg. zu, rührt nochmals aus, filtriert, wäscht oberflächlich mit NH_3 aus, löst in HCl, fällt CaO als Oxalat in ammoniakal. Lsg., macht essigsauer, fällt im Filtrat MgO genau wie oben, auch bezüglich des Ammoniumcitratzusatzes, filtriert den Nd., verascht ihn und fällt in seiner HCl sauren Lsg. Fe, Al und Mn, wie beim Kalk angegeben durch NaOH und Ammoniumpersulfat, macht essigsauer, bringt auf 150 ccm, filtriert und bestimmt in 100 ccm des Filtrats = 20 g Erde MgO. Bei erheblichem Wassergehalte der Erde ist dieser bei der Analysenberechnung zu berücksichtigen. (Chem.-Ztg. **28**. 36—38. 13/1. Dahme. Landw. Vers.-Station.) Woy.

F. K. Cameron u. J. F. Breazeale, *Die organische Substanz in Böden und Untergrund.* Die organische Substanz wird bei Bodenanalysen im allgemeinen nach drei Methoden bestimmt: 1. Durch Veraschen der getrockneten Probe, 2. nach der Humusbest.-Methode und 3. durch Verbrennungsanalyse. Auf Grund vergleichender Unterss. empfehlen Vff. die folgende auf der Oxydation mittels CrO_3 beruhende Methode. Ca. 10 g der Probe, die bei Ggw. von viel organischer Substanz mit ausgeglühtem Sand gemischt wird, werden durch Schütteln in einer Kochflasche, (ohne daſs Teile des Gemisches an den Flaschenwänden haften bleiben) mit 5—10 g gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ gemischt, die Flasche mit einem Stopfen verschlossen u. ein gelinder, CO_2-freier Luftstrom durch den App. gesaugt. Nach ca. 10 Min. wird konz. H_2SO_4 (D. ca. 1,83) langsam durch einen Tropftrichter einfließen gelassen, bis das Ende des Lufteinführungsrohres bedeckt ist. Ist dieser Punkt erreicht, ohne daſs lebhafte Einw. stattgefunden hat, so wird die Flasche langsam erhitzt, bis H_2SO_4-Dämpfe zu entweichen beginnen. 5—10 Min. lang wird diese Temperatur erhalten und dann langsam abkühlen gelassen. Ist die Verbrennung noch nicht vollständig, so wird von neuem erhitzt. Es muſs auf die Gleichmäſsigkeit des durch den App. streichenden Luftstromes u. darauf geachtet werden, daſs der Inhalt der Zersetzungsflasche nicht rückwärts in die Waschflaschen getrieben wird. Wenn nötig, kann ein ziemlich schneller Luftstrom durch die Absorptionsgefäſse geleitet werden, ohne daſs Verluste zu befürchten sind. Die Kugel des Tropftrichters wird am besten vor dem Erhitzen vollkommen entleert, damit bei plötzlichem, starkem Ansteigen des Gasdruckes durch fehlerhafte Manipulation der Hahn gefahrlos geöffnet werden kann.

Bei Böden, die Chloride enthalten, können durch Eintritt von Cl_2 in die Absorptionsgefäſse fehlerhafte Resultate veranlaſst werden. Vff. fanden, daſs dieser Fehler vermieden wird, wenn das Dichromat nicht mit der Probe gemischt, sondern in der H_2SO_4 gelöst, die Lsg. langsam und vorsichtig zur Probe fließen gelassen und die Erhitzung erst begonnen wird, wenn die Rk. einige Zeit im Gange ist. Warum bei diesen Versuchsbedingungen keine die Resultate beeinflussende Mengen HCl, Cl_2 oder Chromylchlorid entstehen, vermögen Vff. nicht anzugeben. Sind relativ groſse Mengen von Chloriden zugegen, so ist es besser, vor der Oxydation die Probe mit einer kleinen Menge verd. H_2SO_4, nötigenfalls unter Zusatz weiterer kleiner Mengen H_2SO_4, auf dem Dampfbade zu digerieren, bis die Hauptmenge der HCl entfernt ist, und dann so viel von dem W. zu verdampfen, als ohne Beeinflussung der organischen Substanz möglich ist. Enthalten die zu untersuchenden Böden Alkali- oder Erdalkalicarbonate, so müssen diese durch Behandlung mit SO_2 zers., die CO_2 ausgetrieben und vor der Oxydation durch Abdampfen zur Trockene überschüssiges W. und SO_2 entfernt werden. Einfacher ist es, in einem

besonderen Teile der Probe die sich bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 entwickelnde Menge CO_2 zu bestimmen und die gefundene Menge CO_2 von der bei der Oxydation erhaltenen abzuziehen. Die Best. der organischen Substanz nach der beschriebenen Methode dauert ca. 40 Min. Vff. haben in einer grofsen Anzahl von Böden u. Untergrund die organische Substanz bestimmt und fanden, dafs der Untergrund nur sehr selten so viel oder mehr organische Substanz enthält, als der zugehörige Boden. — Die Resultate der Humusbest. sind ungenauer, als gewöhnlich angenommen wird. — Gegen die übliche Benutzung des Faktors 0,471 zur Berechnung der organischen Substanz aus der gefundenen Menge CO_2 lassen sich keine stichhaltigen Einwände machen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 29—45. Januar 1904. [16/9. 1903.].) ALEXANDER.

Fr. Auerbach, *Zur Härtebestimmung in Wässern.* DRAWE schreibt (S. 316) die nach längerem Auskochen einem W. verbleibende Alkalinität einem gewissen Sodagehalte jedes W. zu, während sie PFEIFER der Löslichkeit des $MgCO_3$ zugeschrieben hat. Die geringen Carbonatmengen, um die es sich hier handelt, sind nach Vfs. Ansicht als nahezu völlig dissociiert zu betrachten, so dafs es der Willkür überlassen bleibt, ob man die Carbonationen den Na-Ca- oder Mg-Ionen zuordnen will. $MgCO_3$ ist sicher löslicher als $CaCO_3$, namentlich bei Ggw. von Alkalisalzen. Vf. definiert in Übereinstimmung mit den neueren Härtebestimmungsmethoden Gesamthärte als den Gesamtgehalt an Ca u. Mg, als CaO ausgedrückt, die vorübergehende Härte als die als Carbonat gebundene Menge Ca und Mg. Einen Überschufs an Carbonat berechnet er als Soda. (Chem.-Ztg. **28**. 16. 6/1.) WOY.

E. Basch, *Zur Härtebestimmung in Wässern.* Nach Vfs. Ansicht ist Soda in Lsg. als $NaOH + NaHCO_3$ anzunehmen. Bei Titration mit Phenolphtaleïn als Indikator wird NaOH abgesättigt, der Umschlag ist aber nicht scharf, weil sich das Dicarbonat leicht in $NaOH + H_2CO_3$ zerlegt und die Kohlensäure auf Phenolphtaleïn einwirkt. PFEIFER macht bei seiner Methode (Z. f. angew. Ch. **15**. 193; C. **1902**. I. 895) die stillschweigende Voraussetzung, dafs Soda allein Phenolphtaleïn nicht oder nur unbedeutend rötet, was unzutreffend ist. Erst durch den von BLACHER (Riga. Ind. Ztg. **1902**. Nr. 23 u. 24) empfohlenen Zusatz von Chlorbarium wird die PFEIFERsche Methode theoretisch möglich gemacht. Bisher hat man angenommen, dafs gel. $MgCO_3$ basisch reagiert. Unter der Voraussetzung, dafs seine Lsg. neutral reagiert, könnte man mit PFEIFER annehmen, dafs auch nach dem Abkochen des W. $MgCO_3$ in Lsg. bleibt, und DRAWE (S. 316) zustimmen, dafs die Alkalinität natürlicher WW. nach dem Kochen und Abfiltrieren lediglich von Soda herrührt. Gegenüber der Zuschrift von PROCTER (S. 316) weist Vf. darauf hin, dafs bei der Beseitigung der bleibenden Härte durch Soda stets etwas Calciumsalz in Lsg. bleibt, also auch Soda bestehen bleibt. Die Ggw. von Gips würde also keinesfalls der DRAWEschen Ansicht widersprechen. Die nach DRAWE für 100 ccm W. nötige Korrektur fand Vf. zwischen 0,45—1,5 ccm $^1/_{10}$-n. HCl schwankend, was nicht auf eine konstante Löslichkeit swl. Carbonate oder eine konstante Fehlerquelle hinweist. (Chem.-Ztg. **28**. 31. 9/1.) WOY.

Léo Vignon, *Bestimmung der für die Ausfällung des Kalks und der Magnesia zum Zweck der chemischen Reinigung des Wassers notwendigen Natriumcarbonatmenge.* Seit Bekanntgabe seiner Methode zur direkten Best. der zur chemischen Reinigung des W. notwendigen Sodamenge (VIGNON u. MEUNIER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 595; C. **99**. I. 903) hat Vf. eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche es ermöglichten, diese Methode zu verbessern und den Verhältnissen der Industrie möglichst anzupassen. Bei jeder während einer gegebenen Zeit ein-

gehaltenen Temperatur findet man für jedes W. nur eine gewisse Menge Soda (Q), welche zwischen der bei gewöhnlicher Temperatur (A) u. der in Ggw. eines Überschusses von Na_2CO_3 in der Siedehitze reagierenden Menge (B) liegt. Die Sodamenge, welche in der Praxis zur Anwendung kommen muſs, ist die, welche fast vollständig auf die im W. gel. Chloride und Sulfate reagiert und im W. nur eine geringe Menge freier Soda zurückläſst, welche 10 g pro cbm nicht überschreiten darf. Die Best. dieser zwischen A u. B liegenden Sodamenge soll derart ausgeführt werden, daſs man den Zweck der chemischen Reinigung des W. im Auge behält u. die in der Praxis für die Reinigung in Betracht kommenden Zeit- u. Temperaturbedingungen einhält. Wird das W. bei gewöhnlicher Temperatur gereinigt, so wird Q sehr nahe bei A liegen, wird es dagegen in der Siedehitze gereinigt, so wird Q sich B nähern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 108—10. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Th. Knösel, *Über die Phosphorsäure im Thomasmehl.* Vf. glaubt in der von SVOBODA (S. 317) bewiesenen Lösungswirkung einer Ammoniumcitratlsg. auf SiO_2 den Grund zu sehen, daſs Thomasmehl eine höhere Citratlöslichkeit zeigt, als das vom Vf. durch Vermischen von Thomasmehl mit Sulfitlauge hergestellte Knöselmehl (Chem.-Ztg. **26**. 229; C. **1902**. I. 955). Vf. scheint die höhere Citratlöslichkeit lediglich auf ein Mitbestimmen von SiO_2 zu schieben. Er weist ferner auf die groſsen Vorteile des Knöselmehls hin, das alle in der Sulfitlauge enthaltenen Nebenbestandteile des Holzes oder Strohes Kalium, N, CaO, namentlich aber die organische Substanz als Humusbildner dem Boden wieder ohne Verlust zuführt. (Chem.-Ztg. **26**. 38—39. 13/1.) WOY.

P. M. Van Haarst, *Über in Citrat lösliche Phosphorsäure.* Es werden die zur Unters. von Thomasschlacken gebräuchlichen Methoden besprochen und mit den verschiedenen Methoden gemachte Erfahrungen mitgeteilt. (Chemisch Weekblad 1. 205—11. 221—26. 234—39. 16/1. 23/1. 30/1.) HENLE.

C. Reichard, *Über die Reaktionen des Bariumsuperoxyds gegen Titanschwefelsäure. Eine analytische Studie über den Nachweis der Superoxyde.* Eine Lsg. von Titansäure in konz. H_2SO_4 wird bekanntlich durch Zusatz von H_2O_2 intensiv gelb. Die Färbung bleibt auch bei sehr langem Stehen unverändert, Zusatz anderer SS., wie HCl, HNO_3, Oxalsäure, Weinsäure, ist völlig ohne Einfluſs auf die Farbe. Die Färbung tritt in gleicher Weise ein, wenn man die Superoxyde des Ba, Ca, Na, K zugibt. Dagegen geben PbO_2, MnO_2, auch als frisch gefälltes Hydrat, Ni_2O_3, Co_2O_3 unter keinen Umständen eine Gelbfärbung mit Titanschwefelsäure. Bei Neutralisation durch Lauge oder NH_3 wird die gelbe Fl. farblos, auf Säurezusatz sofort wieder gelb. Auf Zusatz von KCN verblaſst die gelbe Farbe allmählich, indem sich offenbar H_2O_2 in Oxamid umwandelt: $2HCN + H_2O_2 = C_2O_2N_2H_4$. Bei Zusatz von Ferrocyankalium wird die gelbe Farbe augenblicklich tiefgelb mit bräunlicher Tönung, die Fl. trübt sich allmählich und wird nach und nach dunkelgrün unter Ausscheidung eines dunkelgrünen, beständigen Nd. Ferricyankalium verwandelt die gelbe Farbe sofort in dunkelbraun ohne weitere Farbenänderung und ohne B. eines Nd. Kaliumjodat läſst die gelbe Farbe unverändert. Bringt man jetzt noch Zink zu, so tritt erst Entfärbung, dann Blaufärbung ein. (Chem.-Ztg. **26**. 16—18. 6/1.) WOY.

W. George Waring, *Die volumetrische Bestimmung des Zinks.* Die auf der Titration mittels Kaliumferrocyanidlsg. beruhende Methode zur Best. von Zink gibt sehr schwankende Resultate. Vf. erörtert ausführlich die Fehlerquellen dieser Methode und beschreibt die in seinem Laboratorium erprobte Arbeitsweise, die bei allen Arten von Zinkerzen befriedigende Resultate gibt.

Galmei, Willemit, Franklinit, Blende und andere l. Mineralien werden mit HCl oder Königsw. zers. und durch Eindampfen mit überschüssiger HCl oder H_2SO_4 die nitrosen Dämpfe vollkommen verjagt. Sind Zinkspinelle oder Aluminate zugegen, so wird der unl. Rückstand, mit Soda-Boraxgemisch geschmolzen und die Lsg. der Schmelze zur Hauptlsg. zugesetzt. Silikate (Schlacken, sowie einige durch SS. nicht zersetzbare natürliche Silikate) werden vor der Behandlung mit HCl mit Soda geschmolzen. Die Kieselsäure kann in gelatinöser Form durch Filtration aus der Lsg. entfernt u. leicht ausgewaschen werden. Das Filtrat wird mit HCl oder H_2SO_4 schwach angesäuert und durch 15—20 Minuten langes Kochen bei Ggw. eines Streifens reinen Eisens alle bei der H_2S-Fällung mit dem Zink ausfallenden Metalle mit Ausnahme des Kadmiums entfernt. Soll nur Zink bestimmt werden, so wird die Reduktion durch metallisches Al bewirkt, wobei Pb, Cd u. alle Metalle der Cu-Gruppe ausgefällt werden. Darauf wird in eine 300 ccm-Flasche filtriert, einige Tropfen Methylorange zugesetzt u. unter beständigem Schwenken sehr verd. NaOH aus einer Pipette zufließen gelassen, bis die Lsg. einen bleibenden, schwach gelblichen Ton angenommen hat, u. die sich ausscheidenden Hydroxyde sich nicht mehr vollkommen lösen. Dann wird tropfenweise 50%ige Ameisensäure (D. 1,12) bis zu bleibender Rosafärbung und $^1/_2$ ccm im Überschuß zugesetzt, auf 200 bis 250 ccm verd. (100 ccm der Lsg. sollen nicht mehr als 0,15—0,2 Zn enthalten) und auf ca. 80° erwärmt. Durch die heiße Fl. wird H_2S in mäßig starkem Strome durchgeleitet. Wenn die Fällung des ZnS gut im Gange ist, wird das Einleitungsrohr durch einen Kautschukstopfen fest aufgesetzt. Wenn alles ZnS gefällt ist, steigt der Gasdruck beträchtlich. Zur vollständigen Fällung ist wenig mehr als die theoretische Menge H_2S erforderlich. Wird die Fällung in der beschriebenen Weise ausgeführt, so wird ZnS als rein weißes Pulver erhalten, das leicht filtriert und gewaschen werden kann. Der Nd. wird in ein großes Becherglas gespült, mit 10 ccm HCl und h. W. das zur Fällung benutzte Glas und das untere Ende des Einleitungsrohres abgespült u. das saure Waschw. allmählich durch das Filter auf den Nd. gebracht. Wenn das Volumen der Lsg. 125—130 ccm beträgt, wird durch gelindes Erwärmen ZnS vollkommen in Lsg. gebracht. Ist Cd zugegen, so kann bei einiger Übung ZnS vollkommen gel. werden, bevor CdS in Lsg. geht. Die Lsg. wird dann mit dem gleichen Volumen H_2S-W. verd., nach dem Absetzen CdS abfiltriert u. in üblicher Weise durch Erwärmen mit saurem Ferrisulfat u. Titration mittels $KMnO_4$ bestimmt. Fe-Wert des $KMnO_4 \times 1{,}003$ = Cd. Die Lsg. des ZnS in verd. HCl wird auf 60° oder mehr erwärmt, mit h. W. auf 200—250 ccm gebracht, etwas Ammoniumchlorid zugefügt und mit Kaliumferrocyanid titriert. Die von Fresenius angegebene Methode zur Trennung von Zn von Ni, Co, Mn mittels H_2S ist bei Ggw. von Fe nicht anwendbar, weil Fe bei Ggw. von Natriumacetat durch H_2S gefällt wird. — In den Fällen, wo es sich um die Best. sehr kleiner Mengen Zn handelt, kann der in der beschriebenen Weise erhaltene ZnS-Nd. durch Veraschen des noch feuchten Filters in einer Muffel bei niedriger Temperatur (ca. 450°) in ZnO übergeführt und als solches gewogen werden.

Ca und Mg können in der nach Abscheidung von Fe und Al erhaltenen ammoniakal. Lsg. des Zn bestimmt werden, indem die sehr stark ammoniakalisch gemachte Lsg. mit so viel sd. Ammoniumoxalatlsg. versetzt wird, daß Zn, Mg und Ca in Oxalate übergeführt werden. Aus dem abgekühlten Filtrat vom Calciumoxalat wird Mg in üblicher Weise als Phosphat gefällt. Ist genügend NH_3 und NH_4Cl zugegen, so wird kein Zn mitgefällt. Dieses kann im Filtrate nicht titrimetrisch bestimmt werden, sondern muß als Sulfid gefällt oder als Phosphat bestimmt werden. Zur Best. als Phosphat wird die k. Lsg. mit HCl oder H_2SO_4 schwach angesäuert, ein großer Überschuß von $(NH_4)NaHPO_4$ zugesetzt, mit NH_3 sehr sorgfältig neutralisiert, 1 ccm Essigsäure zugefügt u. gelinde erwärmt, bis sich

$Zn(NH_4)PO_4 + H_2O$ als dichtes Kristallpulver ausgeschieden hat. Dieses wird bei 100—105° getrocknet und als $Zn(NH_4)PO_4$ oder besser nach dem Veraschen als $Zn_2P_2O_7$ gewogen. Vf. beschreibt auch ausführlich die Darst. und das Einstellen der notwendigen Lsgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 4—29. Jan. 1904. [15/10. 1903.] Webb City, Mo.) ALEXANDER.

Hollard u. **Bertiaux**, *Einfluſs der Gase auf die Trennung der Metalle durch Elektrolyse. Trennung des Nickels vom Zink.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 102 bis 104. 5/2. — C. **1904**. I. 121.) DÜSTERBEHN.

B. Glasmann, *Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Urans in den Uranylverbindungen.* Von STOCK und MASSACIU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 548; **34**. 467; C. **1900**. I. 690; **1901**. I. 705) ist eine gewichtsanalytische Methode zur Best. von Cr, Al und Fe durch Fällung als Hydroxyde mittels KJ + KJO_3 beschrieben worden. In analoger Weise kann man auch *Uranylsalze*, selbst bei Ggw. von Phosphorsäure und Erdalkalien, *jodometrisch* ermitteln:

$$3UO_2(NO_3)_2 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 3UO_2(OH)_2 + 6KNO_3 + 3J_2.$$

Die neutrale oder nur schwach saure Lsg. von 0,2—0,3 g eines Uranylsalzes bringt man in eine 300 ccm fassende Retorte, durch deren Tubus ein Hahntrichter eingeführt wird, während das Ableitungsrohr zu einer beiderseits offenen Vorlage führt. Letztere ist mit KJ + KJO_3-Lsg. in genügender Menge beschickt u. kann durch ein mit derselben Lsg. gefülltes Perlrohr verschlossen werden. Nach dem Zufügen von KJ u. KJO_3 zum Uranylsalz wird mit W. auf 120 ccm verd., erwärmt und das Jod unter Einleiten von Wasserdampf in die gekühlte Vorlage überdestilliert. Sowie die Lsg. auf 50 ccm konz. ist, wird der Inhalt der Vorlage mit Thiosulfat titriert. Die nur 20 Min. erfordernde Operation gab sehr gut stimmende Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 189—91. 23/1. 1904. [19/12. 1903.] Odessa. Privatlab. d. Vfs.) STELZNER.

O. v. Spindler, *Neue Modifikation der Reaktion von Denigès. Nachweis von Weinsäure in Citronensäure.* Die DENIGÈSsche Rk. wird so angestellt, daſs man von einer Lsg. von 5 g HgO + 20 ccm kons. H_2SO_4 + 80 ccm W. einige ccm zu der zu prüfenden Lsg. gibt, zum Kochen erhitzt und tropfenweise etwa 2%ige $KMnO_4$-Lsg. zusetzt, worauf Citronensäure als einzige aller SS. noch in der Verdünnung 1 : 10000 einen sehr fein kristallinischen Nd. gibt. Vf. hat versucht, das $KMnO_4$ durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen, aber nur Kaliumchromat war brauchbar. 0,5 g der fraglichen S. werden in 10 ccm W. gel., 2 ccm Quecksilbersulfatlsg. nach DENIGÈS zugesetzt, aufgekocht, 2 ccm Dichromatlsg. 5 : 1000 zugefügt und ohne weiteres Erhitzen ruhig stehen gelassen. Bei reiner Citronensäure tritt alsbald ein hellgelber Nd. auf, und die Lsg. bleibt tagelang hellgelb. Bei Ggw. von Weinsäure wird die Fl. durch Braun allmählich grün, wodurch noch 5% Weinsäure in Citronensäure gut nachweisbar sind. Werden die Mengenverhältnisse geändert, so tritt auch bei Citronensäure nachträglich Oxydation u. Grünfärbung der Lsg. ein. Der Nd. wechselte seine Zus. recht erheblich, er enthielt 1,37—3,93% Cr als S., bei 3,18—5,44% Gesamtchromgehalt und 67,6—81,4% Hg, u. wird vom Vf. noch weiter untersucht. (Chem.-Ztg. **28**. 15—16. 6/1. Genf.) WOY.

W. Goodwin und **B. Tollens**, *Über die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids.* Wie früher COUNCLER (Chem.-Ztg. **17**. 1743) und WELBEL und ZEISEL (Z. f. angew. Ch. **95**. 283; C. **95**. II. 33) haben kürzlich JÄGER und UNGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4440; C. **1903**. I. 422) die von ihnen erhaltenen Phloro-

glucide analysiert und für das Prod. aus *Furfurol*, sowie für andere Phloroglucide geringere Werte für C u. H gefunden, die nicht für die von KRÖBER (J. f. Landw. **48**. 357; C. **1901**. I. 477) aus den angewandten Furfurolmengen und den daraus erhaltenen Phloroglucidgewichten gefolgerte Formel $C_{11}H_8O_3$, sondern für die H_2O mehr enthaltende Formel $C_{11}H_{10}O_4$ sprechen. Vff. haben nun durch Analysen festgestellt, daſs durch längeres Trocknen des *Phloroglucids* bei 98°, besonders aber bei höherer Temperatur (140—145°) Oxydation mit teilweiser Abgabe von CO_2 erfolgt, worauf WELBEL und ZEISEL bereits hindeuteten. Trocknet man das Phloroglucid, um eine Oxydation zu vermeiden, im Wasserstoffstrom bei 103°, so entsteht im vorgelegten Barytwasser keine Trübung und die erhaltenen Zahlen für C und H entsprechen der Formel $C_{11}H_8O_4$. Die B. dieser Substanz entspricht daher der Gleichung:

$$C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$$

u. nicht der von KRÖBER u. TOLLENS nach den mittels gewogener Menge Furfurol erhaltenen Mengen Phloroglucid vermuteten Gleichung $C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_8O_3 + 2H_2O$. Die Vermutung, daſs etwas des angewandten Furfurols in andere l. Stoffe übergegangen sei, so daſs ein zu geringes Gewicht Phloroglucid entstanden wäre, lieſs sich bis jetzt nicht beweisen; ebenso konnte das angewandte Furfurol noch eine kleine Beimengung enthalten haben. Es ist dies aber für die Pentosanbest. gleichgültig, denn es kommt bei derselben nicht auf die Zus. des Nd. an, da die Phloroglucidmengen, die aus Arabinose und Xylose entstehen u. auf diese Pentosen u. auf die Pentosane berechnet werden, durch den Versuch bestimmt u. von etwaigen Formeln oder Prozentzuss. des Phloroglucids unabhängig sind.

Um über die Konstitution des Phloroglucids näheren Aufschluſs zu gewinnen, haben Vff. Furfurolphloroglucid mit KOH und etwas W. geschmolzen und kurze Zeit auf ca. 230° erhitzt. Aus der in W. gelösten und mit HCl gesättigten Schmelze lieſs sich, auſser hierbei gefällten huminartigen Stoffen, durch Extraktion mit Ä. und Ausziehen des verdunsteten Ä.-Extrakts eine kleine Menge kristallisiertes *Phloroglucin* gewinnen (F. 213—215°), das die betreffenden Farbenrkk. mit Eisenchlorid und mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit zeigte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 315—19. 6/2. [4/1.] Göttingen. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

W. D. Horne, *Trockene Klärung für die optische Zuckeranalyse.* Vf. klärt die auf 100 ccm aufgefüllte Lsg. des Normalgewichts durch Zusatz kleiner Mengen von pulverisiertem, wasserfreiem, basisch essigsaurem Blei. Die Beendigung der Klärung ist ebenso leicht zu erkennen, wie bei der gebräuchlichen Klärung. Der Fehler, der dadurch entstehen kann, daſs das in Lsg. gehende Essigsäureradikal ein etwas anderes Volumen hat als die in den Nd. gehenden Substanzen (es scheint tatsächlich eine schwache Konzentration stattzufinden), ist viel kleiner, als der durch das Volumen des gesamten Pb-Nd. verursachte. Zahlreiche vergleichende Beststs., die vom Vf. und von anderer Seite ausgeführt wurden, zeigten sehr befriedigende Übereinstimmung. Auch im technischen Betriebe hat sich die Methode gut bewährt, da die Arbeit beschleunigt, die Abmessung des Volumens ausgemerzt u. die Berechnung vereinfacht wird. Bei einigen Raffinadelsgg., speziell solchen, die mit Knochenkohle in Berührung gekommen waren, überzogen sich die Bleisalzkörner mit unl., anhaftenden Ndd., die jedoch durch Zusatz von etwas grobkörnigem Sand leicht unschädlich gemacht werden konnten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 52—58. New-York.) MACH.

Ferdinand Jean, *Zum Nachweis von Kokosbutter in Kuhbutter und zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.* WAUTERS hat zum Nachweis von Kokosbutter

in Kuhbutter das Verhältnis der flüchtigen in W. l. und unl. Fettsäuren benutzt. Vf. hält es aber für richtiger, statt von den gesamten Fettsäuren auszugehen, nur die in W. l. Fettsäuren zu benutzen, da sich die in W. unl. Fettsäuren unter Einw. des Wasserdampfes in flüchtige Fettsäuren zersetzen. Vf. verseift 5 g Fett durch alkoh. KOH, fällt die in h. W. gel. Seife nach Vertreibung des A. durch $MgSO_4$, filtriert nach dem Erkalten, sammelt 100 ccm Filtrat und dest. nach Zusatz von 40 ccm 2,5%ig. H_2SO_4 100 ccm ab, die durch ein kleines Filter filtriert und mit $^1/_{10}$-n. Lauge titriert werden. Die Magnesiaseife wäscht man mit 100 ccm W. in den Destillationskolben aus, worauf man nochmals 100 ccm Fl. abdestilliert. Das Destillat filtriert man durch das gleiche Filter u. titriert wieder. Aus dem Kolben destilliert man nun etwas A. ab, mit dessen Hilfe der Kühler gereinigt u. die auf dem Filter verbliebenen Fettsäuren gel. und dann titriert werden. Aus dem Dest.-Rückstand schüttelt man nach Verdünnung mit W. die nichtflüchtigen Fettsäuren durch PAe. aus und titriert auch sie. Bei dieser Arbeitsweise wurden bei Kokosbutter für das 1. Destillat 7,0, für das 2. Destillat 5,4, zusammen 12,4 ccm $^1/_{10}$-n. KOH für die flüchtigen in W. l. Fettsäuren verbraucht, 8,5 ccm für die flüchtigen wasserunl., 0,85 für die nichtflüchtigen wasserl. Fettsäuren. Bei 11 französischen Butterproben verschiedener Herkunft waren die entsprechenden Zahlen 21,8—27,5 und 5,3—10,7 ccm, zusammen 30,4—33 für die erste Gruppe der Fettsäuren, 0,55 bis 1,9 für die zweite, 0,00—0,45 für die dritte.

Es zeigt sich, daſs man die Gesamtmenge der flüchtigen SS. in 200 ccm Destillat erhält, wenn man nur die wasserl. Fettsäuren verarbeitet. Die geringe Menge löslicher, nichtflüchtiger Fettsäuren dürfte lediglich auf eine geringe Löslichkeit der Magnesiaseife zu rechnen sein. An Gemischen obiger Butterproben mit Kokosbutter wird gezeigt, daſs 10% Zusatz sich noch nicht mit Sicherheit nachweisen lassen, namentlich wenn gleichzeitig Margarine zugesetzt wird, deren diesbezügliche Zahlen 2,5 + 0,9 = 3,4, 0,09 und 0,00 waren. Vf. zersetzte dann die Magnesiaseife und untersuchte die so erhaltenen unl. Fettsäuren. Hier machte sich ein Zusatz von 10% Kokosbutter in der Mehrzahl der Fälle bereits deutlich in Erhöhung der Säurezahl von etwa 202 auf 212 und Erniedrigung des F. von 38—42° auf 36,8—37,4° bemerkbar. Ein Zusatz von Margarine, der im entgegengesetzten Sinne wirkt, macht aber auch hier den Nachweis unmöglich. (Ann. Chim. anal. appl. 8. 441—45. 15/12. 1903.) Woy.

Matteo Spica, *Nachweis von Salicylsäure im Wein mittels einer neuen Reaktion. Betrachtungen über die Möglichkeit, diese Reaktion auch mit einigen Weinen aus der Ätnagegend zu erhalten. II. Mitteilung.* Vf. ist von Prof. Feletti darauf aufmerksam gemacht worden, daſs einige, unzweifelhaft reine, salicylsäurefreie Weine aus der Ätnagegend die vom Vf. angegebene Rk. (Gaz. chim. ital. 25. I. 207; C. 95. I. 1084) — Umwandlung der Salicylsäure in Pikrinsäure — zeigten. Diese Angaben bestätigen sich. Man wird daher, falls die zum Nachweis der Salicylsäure benutzte Wolle durch Pikrinsäure gelb gefärbt erscheint, da diese Färbung auch bei gewissen salicylsäurefreien Weinen auftreten kann, die Färbung der Wolle mittels einer Alkalilösung extrahieren und alsdann auf neuer Wolle in saurem Bade fixieren; nur wenn in diesem zweiten Bade ebenfalls die Wolle gelb gefärbt erscheint, kann man mit Sicherheit die Gegenwart von Salicylsäure behaupten u. kann in diesem Fall auch noch das Vorhandensein des Nitrophenols konstatieren, wenn man die alkal. Gelbfärbung mit KCN behandelt, wobei eine mehr oder weniger deutliche Rotfärbung auftritt. Extrahiert man den Wein überhaupt, statt mit Ä., wie Vf früher vorgeschrieben, mit CS_2, der die Önolsäuren und die Weinfarbstoffe nicht löst, so wird in saurer Lsg. im ersten Bade bei Abwesenheit von Salicylsäure die Wolle keine Färbung zeigen und nur bei Ggw. von

Salicylsäure sich gelb färben. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 482—87. 20/1. [Aug. 1903.] Palermo. Chem. Lab. R. Stazione Agraria.) ROTH-Breslau.

G. Denzé u. **E. Lambling**, *Über die Größe und Zusammensetzung des „nicht bestimmten Organischen" im normalen Harn.* Wie Vff. kürzlich (C. **1903**. II. 212) gezeigt haben, beträgt die Menge des Extraktivstoffes des Harns, d. h. der bei der Harnanalyse gewöhnlich außer acht gelassenen Bestandteile, im Mittel 26% des Gesamtgehalts an organischer Substanz. Eine neue Versuchsreihe (13 Analysen von Harnen, die von 8 verschiedenen Personen stammten), bei der außerdem der Gesamt-Kohlenstoffgehalt des Harns, sowie annähernd der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der Extraktivstoffe und eine Reihe von Koeffizienten ermittelt wurden, bestätigten den eingangs erwähnten Befund. Der n. Harn von 24 Stunden enthält im Mittel 10 g Extraktivstoff = 26% der Gesamtmenge an organischer Substanz, die also gewöhnlich bei der Harnanalyse unberücksichtigt bleiben. Der Extraktivstoff enthält im Mittel 36,8% Kohlenstoff = 1/3 des Gesamt-Kohlenstoffgehalts des Harns. Der Kohlenstoff- u. Stickstoffgehalt des Extraktivstoffes schwankte zu sehr, als daß sichere Schlüsse über die Natur seiner Bestandteile möglich gewesen wären. (Journal de Physiol. et de Path. générale **5**. 1061—72. Nov. 1903. Lille. Lab. f. org. u. physiol. Chem. d. med. Fak.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12q. Nr. 148977 vom 17/4. 1901. [17/2. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten der Oxybenzylalkohole, bezw. deren Äther und Ester.* Die bisher nicht zugänglichen Amidooxybenzylalkohole und deren Ä. und Ester lassen sich nun leicht darstellen, wenn man die nach dem Verf. des Pat. 136680 (vgl. C. **1902**. II. 1439) erhältlichen Nitrooxybenzylalkohole u. deren Ä., bezw. die durch Einw. von SS. oder Säuresalzen auf die nach Patent 132475 (vgl. C. **1902**. II. 81) erhältlichen Nitrooxybenzylchloride entstehenden Ester dieser Nitrooxybenzylalkohole, dem Einflusse reduzierender Mittel unterwirft. Dargestellt werden auf diese Weise aus dem *Nitrooxybenzylalkohol*, $C_6H_3(OH)^1\cdot(CH_2OH)^3(NO_2)^4$, durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure zunächst das Zinndoppelsalz u. daraus der *4-Amino-1-oxy-2-benzylalkohol*, aus Ä. in sehr schönen, fast farblosen Blättchen oder bei langsamer Kristallisation in dicken Krusten; in w. W. ll., in k. W. weniger, in A. und Ä., besonders in ersterem sll., F. (unter sehr starker Bräunung) undeutlich zwischen 135—142°. Beim Liegen an der Luft, besonders in feuchtem Zustande, zers. sich die Base leicht unter Braunfärbung. Dagegen sind ihre Salze beständig. Desgleichen aus dem *Nitrooxybenzylmethyläther* durch Reduktion mittels Zinkstaub der *4-Amino-1-oxy-2-benzylmethyläther* in farblosen Blättchen, F. 124—126°, in k. W. swl., in h. W., sowie in A. ll., in Ä. zwl., sonst wie der vorige. Der aus dem *4-Nitro-1-oxy-2-benzyläther* erhaltene *4-Amino-1-oxy-2-benzyläther*, bildet farblose, glänzende Blättchen, F. 76—78°, in W. ll., in A. und Ä. sll. Er färbt sich bei längerem Liegen wie der vorige an der Luft bräunlich. Die Salze sind beständig. — *4-Amino-1-oxy-2-benzylessigsäureester*, durch Reduktion des *4-Nitro-1-oxy-2-benzylessigesters* (aus dem *4-Nitro-1-oxy-2-benzylchlorid* (Pat. 132475) durch Behandeln mit Essigsäure und Natriumacetat in Eg., aus W. in feinen, gelblichen Nadeln, F. 105

bis 107°), farblose, zu Krusten vereinigte Nadeln oder Blättchen, F. 136—137°, ll. in w. W. und A., zwl. in Ä., wird an der Luft ziemlich rasch braun; die Salze sind beständig. — *2-Amino-1-oxybenzylalkohol*, durch Reduktion des *2-Nitro-1-oxybenzylalkohols* (erhältlich nach Beispiel 2 des Pat. 136680 aus dem Einwirkungsprod. von Chlormethylalkohol auf o-Nitrophenol) farblose, sehr feine Nadeln, F. (unscharf) 112—114°, wl. in W., zwl. in Ä., leichter l. in A.; färbt sich an der Luft braun. Die Salze sind beständig. Die neuen Prodd. sollen therapeutischen Zwecken und als *photographischer Entwickler* dienen.

Kl. 22a. Nr. 149106 vom 18/1. 1903. [17/2. 1904].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes für Wolle.* Die ll., gelb gefärbte Diazoverb. der *Acetyldiaminophenolsulfosäure* ($CH_3CONH : NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 5$) (aus *Acetyl-p-aminophenol* durch Sulfieren, Nitrieren und Reduzieren) läfst sich nun mit *β-Naphtol* zu einem Farbstoff kombinieren, der auf Wolle in saurem Bade direkt ein trübes Bordeaux färbt, das bei der Nachbehandlung der Färbung mit Chromat sich in ein intensives Blauschwarz verwandelt. Der Farbstoff ist im Gegensatz zu den ähnlichen, aber wl. Farbstoffen der französischen Patentschriften 300011 und 300275 ausgezeichnet durch sein hervorragendes Egalisierungsvermögen und lebhafte Nuance. Die Färbungen sind aufserdem vollständig licht- und walkecht.

Kl. 26c. Nr. 148343 vom 21/5. 1902. [19/2. 1904].

La société anonyme des huiles minérales de Colombes, Paris, *Verfahren zur selbsttätigen Carburierung von Gasen.* Bei der bekannten Carburierung von Gasen, bei welcher die Menge der dem Hauptrohr zugeführten Carburierflüssigkeit durch einen in die Leitung eingeschalteten Gasmesser proportional dem Gesamtgasverbrauch geregelt wird, wird nun der Gasmesser in einer Umlaufleitung angeordnet, wodurch es möglich wird, das aus grofsen Gasanstalten durch das Hauptrohr abgeführte Gas direkt im Hauptrohr proportional der jeweilig abziehenden Gasmenge zu carburieren, da die Einschaltung von Gasmessern in die Hauptleitung, zum Zweck, durch sie eine dem Gasverbrauch proportionale Carburierung zu erzeugen, bei gröfseren Gasanstalten nicht möglich ist, weil die Zähler ungeheure Abmessungen erhalten würden.

Kl. 40a. Nr. 148439 vom 30/4. 1901. [20/2. 1904].

Gustaf de Laval, Stockholm, *Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen.* Bleihaltige Zinkerze bei der Gewinnung von Zink durch Dest. zu verwenden, scheiterte bisher daran, dafs die aus solchen Erzen gebildete Beschickung schmolz und zur Dest. ungeeignet wurde. Solche Erze können nun bei gleichzeitiger Verschlackung der nichtflüchtigen Beschickungsteile dadurch zur ununterbrochenen Dest. von Zink benutzt werden, dafs man das zinkhaltige Erz oder dergl. in einen elektrischen Strahlungsofen so einführt, dafs in demselben eine Böschung der Beschickung gebildet wird, deren Oberfläche von der elektrischen Wärmequelle so weit erhitzt wird, dafs die bei dieser Temperatur flüchtigen Bestandteile der Beschickung, wie *Zink*, *Blei*, *Gold*, *Silber* etc., an der Oberfläche der Böschung verdampfen, während der verbleibende Teil der Beschickung an der Böschung entlang zu deren Fufs abfliefst und dort abgezogen wird.

Kl. 40a. Nr. 148951 vom 11/11. 1902. [16/2. 1904].

Ernst Brühl, Berlin, *Verfahren zum Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan.* Beim Schmelzen von Metallen wird Luft in dem Metallbad aufgel., so dafs sich beim Erstarren stickstoff- und sauerstoffhaltige Gasblasen

bilden. Während nun der Sauerstoff leicht durch Reduktionsmittel, wie Kohle, Phosphor beseitigt werden kann, gelingt dies mit dem Stickstoff, den man durch Zugabe von sich mit ihm direkt verbindenden Titan zu entfernen sucht, nur langsam, und hat man bereits an Stelle des Titans Titancarbid, um die Stickstoffbindung durch das Titan zu beschleunigen, vorgeschlagen. Vorteilhaft ist es, den Kohlenstoff in statu nascendi zu verwenden, weil dann die Möglichkeit, dafs sich *Cyanstickstofftitan* bildet, am gröfsten ist. Um dies zu erreichen, werden nun neben dem *Titan*, bezw. dessen Legierungen, wie *Mangantitan*, organische Stoffe, wie *Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Zucker*, in das Metallbad eingeführt, welche durch Abscheidung von fein verteiltem Kohlenstoff die Bindung des im Metallbad enthaltenen *Stickstoffs* an das Titan erleichtern.

Kl. 57b. Nr. 149123 vom 26/4. 1901. [18/2. 1904].

Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co., Elberfeld, *Photographischer Entwickler*. Als photographische Entwickler werden die *Aminooxybenzylalkohole* des Pat. 148977 (s. oben), insbesondere der m-Amino-o-oxybenzylalkohol (*p-Aminosaligenin*), F. (unter starker Bräunung) 135—142°, aber auch der o-Amidooxybenzylalkohol, F. 112—114°, neben Natriumsulfit, Acetonnatriumbisulfit, Kalium-m-bisulfit und Soda, verwendet. Aufser der leichten Löslichkeit zeichnen sich die neuen Entwickler noch durch äufserst energische, vollständig klare u. schleierlose Entw. vor analogen Entwicklern aus; auch zeigen sie vor anderen *Rapidentwicklern* eine grofse Modulationsfähigkeit, so dafs sie zwischen diesen und den *Phenolentwicklern* (wie *Pyrogallol*) eine Mittelstellung einnehmen.

Bibliographie.

Berichte des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an Deutschen Hochschulen. Heft 5. Leipzig 1903. gr. 8. 82 SS. Mark 2.
Heft 1—4. 1899—1902. Mark 6,60.

Bokorny, T., Lehrbuch der Chemie für Militärbildungsanstalten. 2., durchgesehene Auflage. Leipzig 1903. gr. 8. VI und 258 SS. mit 3 Tafeln u. 26 Figuren. Mark 4,50.

Briggs, W., and Stewart, R. W., Chemical Analysis, qualitative and quantitative. 3. edition. 4. impression. London 1903. 8. 172 SS. cloth. Mark 3,70.

Davis, F., Qualitative Chemical Analysis and analytical Charts. London 1903. 8. cloth. Mark 3,20.

Dépierre, J., Traité de la Teinture et de l'impression des Matières colorantes artificielles. Partie I: Les couleurs de l'aniline; constitution, propriétés, modes d'emploi etc. Paris 1903. 8. av. 221 échantillons et 12 tableaux. Mark 34.
Précédemment paru: Vols. II—V (alizarine artificielle et ses dérivés; le noir d'aniline, l'indigo artificiel, couleurs azoïques fixées directement sur la fibre; nouvelles matières colorantes artificielles). av. 1 carte, 32 planches, 956 échantillons, tablaux et figures. Mark 125.

Donath, B., Die Einrichtungen zur Erzeugung der Röntgenstrahlen. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin 1903. gr. 8. VII u. 244 SS. mit 3 Tafeln u. 140 Abbildungen. Mark 7.

Dupuy, E., Cours de Pharmacie. 2. édition, revue et augmentée. Volume IV. Pharmacie chimique organique. Paris 1903. gr. in-8. av. figures. Mark 13.
L'ouvrage complet, 4 volumes, Mark 42.

Eibner, A., Zur Geschichte der aromatischen Diazoverbb. München 1903. 8. VIII und 267 SS. Mark 6.

Exner, F., u. **Haschek, E.**, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Unters. auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente. 2 Teile. Wien 1903. gr. 8. XCI und 213 SS. Mark 25.

Hildebrandt, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Hannover 1903. 8. mit 103 Figuren. Leinenband. Mark 3,20.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **G. Minunni**. Für 1898. Heft II u. III. Braunschweig 1903. gr. 8. SS. 321—816 und (Inhaltsverzeichnis und Register zu Teil I) XXXVI und 63 SS. Mark 18.

Jannasch, P., Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. 2., verbesserte u. vermehrte Auflage. Leipzig 1903. gr. 8. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 8.

L'Industria Chimica. (La Chimica industriale.) Revista tecnica industriale e commerciale. Torino. — Anno 1903 (24 ni.). Mark 15.

Ipatjew, W., u. **Ssaposhnikow, A.**, Lehrgang der anorganischen Chemie. 2. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1903. 8. 282 SS. mit 38 Figuren. Mark 6.

Jüptner, H. v., Lehrbuch der physikalischen Chemie für technische Chemiker u. zum Gebrauche an technischen Hochschulen und Bergakademien. (2 Teile.) Teil I: Materie und Energie. Wien 1903. 8. mit 21 Abbildungen. Mark 4.

Leeds, F. H., and **Butterfield, W. J. A.**, Acetylene. Principles of its generation and use. London 1903. 8. 286 pg. with illustrations. cloth. Mark 5,20.

Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Udgivne ved Laboratoriets Bestyrelse. Bind V. Hefte 3. Kjöbenhavn 1903. gr. 8. pg. IV u. 127—280 mit 17 Tafeln. Mark 4,50.

Inhalt: **Weis, F.**, Studier over proteolytiske Enzymer i spirende Byg (Malt). Band V, jetzt vollständig, 284 SS. mit 1 Bildnis, 17 Tafeln und 18 Holzschnitten. Mark 7,90.

Merks Reagenzienverzeichnis, enthaltend die gebräuchlichsten Reagenzien und Reaktionen, geordnet nach Autornamen. Berlin 1903. Lex.-8. III u. 174 SS. Leinenband. Mark 4.

Müller, A., Anleitung zur Ausführung textil-chemischer Unters. Wien 1904. 8. VIII und 163 SS. mit 20 Abbildungen. Mark 3.

Quesneville, G., Théorie nouvelle de la Polarisation rotatoire. Paris 1903. 8. 115 pg. av. figures.

Ramsay, W., Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente. Leipzig 1903. 8. 29 SS. mit 1 Holzschnitt. Mark 1.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band VIII. Heft 11: **Schmidt, J.**, Die Nitrosoverbindungen. Stuttgart 1903. gr. 8. 40 SS. Einzelpreis Mark 1,20.

Ssapelkin, W., u. **Iwanow, M.**, Der Bergbau in Rußland. Adreßbuch der berggewerblichen Anlagen im Europäischen u. Asiatischen Rußland mit statistischen Angaben für das Jahr 1901 und 2 berggewerblichen Karten des Europäischen und des Asiatischen Rußlands. (Russisch.) St. Petersburg 1903. 4. 1594 SS.

Zietzschmann, R. W., Über die Vergiftung durch salpetrigsaure Salze. Halle 1903. 8. 42 SS. Mark 1,20.

Schluß der Redaktion: den 15. Februar 1904.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 22. Februar 1904.

6b. P. 14760. **Produkte**, Verfahren zum Abscheiden der leicht flüchtigen — aus Spiritus oder vergorener Maische. Emil Passburg, Berlin. 18/4. 1903.

8m. F. 17403. **Azofarben**, Verfahren zur Herstellung echter brauner — auf der pflanzlichen Faser. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/3. 1903.

12q. F. 17889. **Alkylaminoacetobrenzkatechin** (Alkylamino-o-dioxyacetophenon), Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/8. 1903.

25. Februar 1904.

22d. A. 10110. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben —. Akt.-Ges. für Anilinfabrikation, Berlin. 26/6. 1903.

22e. B. 33880. **Indigo**, Verfahren zur Reinigung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/3. 1903.

48d. M. 24227. **Färben**, Verfahren zum — von Kupfergegenständen durch Erwärmen und darauf folgende Behandlung mit Eisenchloridlösung. Martin Mayer, Mainz. 17/9. 1903.

49i. U. 2117. **Bleipulver**, Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von körnigen — in ein feinzerteiltes, staubförmiges Pulver. Union Lead & Oil Company, New York. 18/9. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

In unserem Commissionsverlage erschien:

General-Register über die fünf Jahrgänge 1897 bis 1901

des

„Chemischen Centralblatts"

(10 Bände: 1897 I bis 1901 II)

(Autoren- und Sach-Register; Register der Patentnummern),

bearbeitet von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

2 Teile in 1 Band. Lex. 8°. 1297 Seiten (zweispaltig).

Preis **45 Mark.**

Berlin NW., Carlstr. 11. **R. Friedländer & Sohn.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Antiquarkatalog 321, **Chemie,** 2675 Nummern, versendet gratis **Kerlers Antiquariat, Ulm.**

Der Inhaber des deutschen Patentes No. 111 914, betreffend:
„Verfahren zur Verwertung der abgenutzten glycerinhaltigen Masse von Buchdruckwalzen und ähnlichen Materialien"
ist bereit, dieses Patent zu verkaufen oder darauf Licenzen zu erteilen.
Etwaige Interessenten belieben sich zu wenden an
A. du Bois-Reymond, Max Wagner, Patentanwälte,
Berlin NW. 6, Luisenstrasse 29.

Zu kaufen gesucht ältere und neuere Bände des
Chem. Centralblatts
und von
Liebig's Annalen.
Offerten sub **B. S. 117** an die **Exped. Berlin NW. 6,** Karlstrasse 11.

Visitkarten für Chemiker
100 St. ff. lithograph. i. Kästchen **Mk. 1.20.**
Theodor Kaiser, Berlin 12. Hauptstr.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.
Ein Lebensbild,
im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
verfasst von
Jacob Volhard und **Emil Fischer.**
284 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.
Preis 9 Mark.

Fr. Chr. Fikentscher
Ges. m. beschr. Haftung.
Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.
Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 10. 1904. Bd. I.
S. 703—774.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Brighton. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Stolberg (Rhld.). — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Walther (G.), Neuer Beckmannscher Siedeapp. für Heizung mit strömendem Dampf 703.

Stevenson (R.) u. McKim Marriotte (W.), Gasentwickler zur kontinuierlichen Darst. größerer Mengen Gas für Laboratoriumszwecke 703.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Brunner (E.), Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen 704.

Hollmann (R.), Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische 705.

Happel (H.), Gesetz der korrespondierenden Zustände und Zustandsgleichung 705.

Runge (C.), Gesetzmäßiges in den Spektren der Elemente 705.

Chabot (J. J. T.), Neue Strahlen oder eine neue Emanation 705.

Anorganische Chemie.

Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Ultraviolettes Funken- und Bandenspektrum des Schwefels 706.

Briggs (E.), Dampfdruck konz. Schwefelsäurelsgg. bei hohen Temperaturen 706.

Gossner (B.), Dimorphie der Tellursäure $Te(OH)_6$ 706. — Zwei neue Doppelhalogenide 707.

Müller (E.), Elektrolytische B. der Überjodsäure und ihrer Salze 707.

Haga (T.), Peroxylaminsulfonate und Hydroxylamintrisulfonate (Sulfazilate und Metasulfazilate) 708.

Divers (E.), Peroxylaminsulfosäure 708. — Konstitution des Stickstoffperoxyds 708.

Harms (F.), Ursache der Leitfähigkeit von Phosphorluft 708.

Pélabon (H.), Gemische von Antimontrisulfid und Antimon 708.

Moissan (H.), Einw. von Kohlenstoff auf Ätzkalk bei der Temperatur des schmelzenden Platins 709.

Pickel (G.), Einw. von Ozon auf Wasserstoff 709.

Ditz (H.), Eigenartige B. des Hydrats $KOH + 2H_2O$ 709.

Rohland (P.), Erhärtungsvorgang des Bariumsulfats 709.

Brauner (B.) u. Picek (J.), Saure Sulfate der seltenen Erden 710.
Baskerville (Ch.) und Turrentine (J. W.), Praseodym: Darst. von reinem Material. Praseodymcitrat 710.
Baskerville (Ch.) und Stevenson (R.), Neodym: Darst. von reinem Material. — Verss. zur Zers. desselben in seine Konstituenten 711.
Baskerville (Ch.) u. Holland (H.), Verss. zur Darst. von Praseodym- und Neodymalaunen. Neue Doppelsulfate 712.
Baskerville (Ch.) und Moss (E. G.), Lanthanalaune. Neue Doppelsulfate 712.
Baskerville (Ch.) und Catlett (G. F.), Lanthanate 713.
Skrabal (A.), Darst. zweier Natriumferrisulfate 713.
Trillat (A.), Die Rolle von Oxydasen, welche die Manganosalze in Ggw. eines Kolloids spielen können 713.
Steele (B. D.) und Johnson (F. M. G.), Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats 714.
Borgmann (J.), Elektrisches Nachleuchten und Wirkung des Radiums auf dasselbe 714.
Bumstead (H. A.) und Wheeler (L. P.). Eigenschaften des radioaktiven Gases im Grund- und Oberflächenw. 714.
Traube (J.) und Teichner (G.), Kritische Temperatur des W. und des Quecksilbers 714.
Kirchner (F.), Optische Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen 714.

Organische Chemie.

Bolis (A.), Geruch organischer Verbb. 715.
Gossner (B.), Kristallform des Pentabromäthans 715.
Bauer (F.), Einw. von Schwefelsäure auf Butan-1,3-diol 715.
Zumpfe (K.), Einw. von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon 716.
Glaser (E.), Einw. von Blausäure auf Methyloldimethylacetaldehyd 717.
Blaise (E. E.), Alkylallylketone 717.
Berl (E.), Elektrolyse geschmolzener organischer Salze 718.
Silberstein (A.), Kondensation von Isobutyrformaldol mit Malonsäure 718.
Moureu (Ch.), Oxyalkyläthylensäuren und -KW-stoffe 719.
Perkin jun. (W. H.) und Smith (A. E.), cis- und trans-Modifikation der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure 720.
Petersen (E.), Cyanverbb. von Vanadin 720.
Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Direkte Reduktion der aromatischen Halogenderivv. durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff 720.
Berthelot, Direkte Reduktion der aromatischen Halogenderivv. durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff 721.
Lauth (Ch.), Oxydation des o-Nitrotoluols 721.
Euler (H.), Legg. von Ammoniak und Aminsalzen 721.
Moore (Ch. W.), B. von Phloroglucin durch Einw. von Malonsäureester auf sein Natriumderiv. 722.
Freundler (P.), Azoverbb. Reduktion der Nitrobenzacetale und Nitrobenzoesäure 722.
v. Hemmelmayr (F.), Einw. von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure und einige Derivv. der letzteren 722.
Perkin jun. (W. H.) u. Schiess (E.), Derivv. der β-Resorcylsäure und der Protokatechusäure 723.
Thibault (P.), Wismutphtalat und -mellat und pyrophorisches Wismut 724.
Needham (E. R.) u. Perkin jun. (W. H.), o-Nitrobenzoylessigsäure 724.
Béhal (A.), Kampfolenalkohol und Kampfolenderivv. 725.
Semmler (F. W.), Menthon, Kampferphoron und Pinophoron 725.
Semmler (F. W.) u. Schoeller (W.), Konstitution des Kampferphorons 726.
Semmler (F. W.) und Hoffmann, Prodd. der Dest. des Ca-salzes der Pinonsäure 726.
Holleman (A. F.), Darst. von Cyklohexanol 727.
Angelucci (O.), Konstitution der Pernitrosoverbb. 727.
Perkin jun. (W. H.) und Thorpe (J. F.), α,α-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure, γ-Keto-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure und Synthese des inaktiven α-Kampfolaktons, der inaktiven α-Kampfolytsäure und der β-Kampfolytsäure (Isolauronolsäure) 727.
Cain (J. C.), Halogenderivv. des Diphenyls und Dioxydiphenyls 728.
Billows (E.), Optische Eigenschaften des Acenaphtens 729.
Perkin (A. G.) und Phipps (S.), Natürliche Farbstoffe 729.
Thode (C.), o-Aminobenzhydrazid und Abkömmlinge desselben 729.
Fosse (R.), Neue Dinaphtopyranphenole 730.
Oechsner de Coninck (W.), Goldsalze der Pyridinbasen 730.
Moureu (Ch.) und Valeur (A.), Sparteinsulfat: Zus.; volumetrische Best. 731.
Gadamer (J.) und Amenomiya (T.), Optische Funktionen d. asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ecgonin 731.
Stüber, Dem Veratrin ähnliches Ptomain 732.
Cesaris (P.), Euchinin und Salicylsäure 732.
Dobbie (J. J.), Lauder (A.) und Tinkler (Ch. K.), Relative Stärke der Alkalihydroxyde und des Ammoniaks, wie sie in deren Einw. auf Cotarnin zum Ausdruck kommt 732.
Pauli (W.), Irreversible Eiweißfällungen durch Elektrolyte 733.

Physiologische Chemie.

Farup (P.), Zus. des fetten Öles von Aspidium spinulosum 734.
Bau (A.), Enzym Melibiase, sowie vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase 734.

Stefanowska (M.), Gewichtszunahme der Pflanzen 734.
Long (J. H.), Beziehungen der elektrischen Leitfähigkeit des Harns zu dessen chemischer Zus. 735.
Giacosa (P.), Verhalten des Kohlenoxyds im Organismus 735.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gorsline (Ch. S.), Darst. und Gebrauch von Kollodiumsäckchen 736.
Raýman (B.) und Kruis (K.), Bakterienkerne 736. Ursprung des Amylalkohols in gegorenen Fll. 736.
Davis (B. F.) und Ling (A. R.), Einw. von Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister 736.
Schütze (A.), Differenzierung einzelner Hefearten mittels der Agglutination 737.
Schutjr. (J.), Absterben von Bakterien beim Kochen unter erniedrigtem Druck 737.
Mavrojannis (A.), Formol als Mittel zur Erforschung der Gelatineverflüssigung durch die Mikroben 737.
Chlopin (G. W.) u. Tammann (G.), Einfluß hoher Drucke auf Mikroorganismen 738.
Asakawa (N.), Wesen der Agglutination und eine neue Methode, die Agglutination schnell zu beobachten (Gefriermethode) 738.
de Bougne (F.), Eine Art des Bacillus pyocyaneus 738.
Schlesinger (A.), Hämolysin der Streptokokken 739.
Jacobitz (E.), Stickstoffassimilation durch den Bacillus ellenbachensis α. Caron 739.
Totsuka (K.), Bakterium coli 739.
Trautmann (H.), Bakterien der Paratyphusgruppe 739.
Viala (P.) und Pacottet (P.), Kultur von Black rot 740.
Schumburg, Wirkung einiger chemischer Desinfektionsmittel 740.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Belli (C. M.), Sodwässer der Kriegsschiffe 740.
Abba (F.), Mechanismus der biologischen Selbstreinigung des Eises 741.
Matthes, Erdbestattung vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege 741.
Jörgensen (A.), Formaldehyddesinfektion nach der Breslauer Methode, speziell Desinfektion von Uniformen betreffend 741.
Pollatschek (P.), Bräunen u. Schäumen von Naturbutter und Margarine beim Braten 741.
Windisch (R.), Sandgehalt des Paprika 742.

Mineralogische und geologische Chemie.

Johnsen (A.), Anomale Mischkristalle 742.
Döll (E.), Kämmererit nach Strahlstein, Gymnit nach Talk, Serpentin nach Talk und Talk nach Kämmererit, vier neue Pseudomorphosen 744.
Stahl (A. F.), Goldfelder der Flüsse Gorbitza und Scheltuga in Transbaikalien 744. — Erze des Karadag in Persien 744.
Derby (O. A.), V. von Monazit im Eisenerz und im Graphit 744.
Ackroyd (W.), Hauptursache des Salzgehaltes des Toten Meeres 745.

Analytische Chemie.

Gerber (N.) und Wieske (P.), Praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie 745.
Mohr (O.), Heizwertbest. von Brennmaterialien nach Parr 745.
Swaab (B.), App. von Haldane 745.
Wohl (A.), Vollständige Gasanalyse mittels Druckmessungen 746. — Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen 748.
Lenormand (C.), Best. der organischen Substanz im W. Unzulässigkeit des Filtrierens durch Papier vor der Analyse 748.
Friedenthal (H.), Best. der Rk. einer Fl. mit Hilfe von Indikatoren 748.
Vitali (D.), Antiseptische und physiologische Wirkung der Persulfate und ihr Nachw. in Vergiftungsfällen 749.
Pfeifer (O.), Schwefelbest. nach Eschka 750.
Pontius (J.), Neue chlorometrische Methode 750.
Daniel (K.), Quantitative Best. des Fluors in den Fluoriden. Verf. von Wöhler-Fresenius 750.
Gibson (R. B.), Best. von Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode 752.
Simmersbach (O.), Bewertung von Hochofen- und Gießereikoks 752.
Jacobi (K.), Schnelle Best. von Borsäure in Borax 753.
Mylius (F.) und Meusser (A.), Best. der Borsäure als Phosphat 753.
Jacobi (K.), Best. von Alkalien bei Ggw. von Boraten 753.
Heermann (P.), Best. geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen 754.
Clark (A. N.), Umwandlung von Calciumoxalat in das Sulfat 754.
Carcano (L.) und Namias (R.), Volumetrische Best. des Eisens im Ferrizustande 754.
Wohl (A.), Best. des Metallgehaltes in Zinkstaub 755.
Goldschmidt (C.), Rk. mit Formaldehyd 755.
Ulzer (F.), Jahresbericht der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe in Wien über das Jahr 1903 755.
Thorpe (Th. E.) und Holmes (J.), Best. des Methylalkohols bei Ggw. von Äthylalkohol 756.
Plimmer (R. H. A.), Abscheidung und Best. des Silbercyanids und Silberchlorids 756.
Rössing (A.), Stärkesirupe 757.
David (Fr.) Söhne, Beurteilung zuckerreicher Schokoladen 757.
Nencki (L.) u. Podczaski (Th.), Kryoskopie der Milch 758.
Lewkowitsch (J.), Unterscheidung der Leinöle von gekochten Ölen 758.
Nash (L. M.), Prüfung von Walratöl 758.
Mecke, Kleinere Mitteilungen aus der Praxis 758.
Hillyer (H. W.), Wertbemessung von Seifen nach ihrem Reinigungsvermögen 759.

Guglielmetti (J. G.) und Copetti (V.), Best. des Glycerins im Wein 760.
Devarda (A.), Qualitativer Nachw. der Citronensäure im Weine 760.
Behrendt (E. C.), Quantitative Best. von Harnsäure, Harnstoff und Indikan 761.
Vournasos, Nachw. von Aceton im Harn 761.
Garsed (W.), Rohcocain 761.
Aslanoglou (P. L.), Best. des Morphiums im Opium 762.
Pierre (L.), Analyse von Appreturen 763.
Gary (M.), Prüfung plastischer Mörtel 763.

Technische Chemie.

Rabe (H.), Messungen von höheren Temperaturen in der Technik 764. — Winkelkörper für Reaktionstürme 764.
Watson (H. J.), Prüfung der Methoden, die zur Best. des Gesamtsäuregehalts der beim Kammerprozefs der Schwefelsäurefabrikation entweichenden Gase benutzt werden 764.
Bauer (C.), Verarbeitung von Hartsalz und gemengter Kalirohsalze auf Chlorkalium 764.
Richards (J. W.), Thermische Wirksamkeit eines rotierenden Zementofens 765.
Schmid (H.), Auf der Faser entwickelte illuminierbare braune Azofarben 765.
Binz (A.), Ätzen der Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten 765.
Feld (W.), Auswaschung des Cyans aus dem Gase 766.
Sainte-Claire Deville (E.), Abhängigkeit der Leuchtkraft des Gasglühlichts vom Heizwert des Gases 766.

Patente.

Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Darst. von festem und dichtem Bergversatz bei der Gewinnung von Karnallit durch Auflösen desselben auf natürlicher Lagerstätte 768*.
Sobotka (G.), Darst. eines diastasereichen Malzextraktes 768*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Färben von Pelzen, Haaren, Federn und dergleichen 768*.
Hölbling (V.) und Ditz (H.), Darst. von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittlung von Kontaktsubstanzen 769*.
Société chimique des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier. Löslichmachen von o-Nitrophenylmilchsäureketon 769*.
Gaess (F.), Darst. von 1,4-Monoformylamidonaphtol 769*.
Carson (G. C.), Miller (A.) u. Hurst (F.), Behandlung geschmolzener Metalle im Bessemerofen 769*.
Cassella (L.) & Co., Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen unter Verwendung von Dimethyl- und Diäthyltoluidin 770*.
Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Darst. von orangegelben, basischen Farbstoffen 770*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Gewinnung von Indigo aus den durch Einw. von Alkaliamiden auf Phenylglycin und seine Abkömmlinge erhältlichen Leukoschmelzen 771*.
Schlör (J.), Darst. von Heizgas 771*.
Frank (F.), Marckwald (E.) und Ziegler (M.), Verwertung des Bitumens aus Kupferschiefer, Alaunschiefer etc. 771*.
Wienand (P.), Darst. eines brennbaren Gases aus flüssigen Brennstoffen und Verbrennungsgasen 772*.
Thiele (E.), Darst. künstlicher Seide 772*.
The Cassel gold extracting company limited, Darst. von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas 772*.
Kahlbaum (C. A. F.), Rotfärben kupferner oder verkupferter Gegenstände durch Erwärmen unter gleichseitiger Anwendung Sauerstoff abgebender Körper 772*.
Polte (E.), Darst. von massiven Körpern aus Wolfram und Blei 772*.
Graf (L.), Darst. eines von Eiweifs- und Pektinstoffen freien Extraktes aus Kaffee, Thee, Maté, Kakao, Kola, Chinarinde, Waldmeister und dergleichen 772*.
Rheinische Dynamitfabrik, Darst. von Sprengstoffen 773*.
Timm (F. C. W.), Darst. von Portlandzement 773*.
Winter (H.), Darst. von kolonialzuckerähnlichen Prodd. aus Rübenzucker 773*.

Bibliographie 773.

Namenregister.

Abba, F. 741.
Ackroyd, W. 745.
Amenomiya, T. 731.
Angelucci, O. 727.
Anilinfarben- und Extrakt Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy 770.
Asakawa, N. 738.
Aslanoglou, P. L. 762.
Baskerville, Ch. 710. 711. 712. 713.
Bau, A. 734.
Bauer, C. 764.
Bauer, F. 715.
Béhal, A. 725.
Behrendt, E. C. 761.
Belli, C. M. 740.
Berl, E. 718.
Berthelot 721.
Billows, E. 729.
Binz, A. 765.
Blaise, E. E. 717.
Bolis, A. 715.
Borgmann, J. 714.
Bougne, F. de 738.
Brauner, B. 710.
Briggs, E. 706.
Brunner, E. 704.
Bumstead, H. A. 714.
Cain, J. C. 728.
Carcano, L. 754.
Cassella (L.) & Co. 770.
Carson, G. C. 769.
Catlett, G. F. 713.
Cesaris, P. 732.
Chabot, J. J. T. 705.
Chlopin, G. W. 738.
Clark, A. N. 754.
Copetti, V. 760.
Daniel, K. 750.
David, F., Söhne 757.
Davis, B. F. 736.
Derby, O. A. 744.
Devarda, A. 760.
Ditz, H. 709. 769.
Divers, E. 708.
Dobbie, J. J. 732.
Döll, E. 744.
Eder, J. M. 706.
Euler, H. 721.
Farbw. vorm. Meister

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. **Nr. 10.** **9. März.**

Apparate.

Gust. Walther, *Eine Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparats für Heizung mit strömendem Dampf.* Einige kleine Mängel, die dem von BECKMANN (Z. f. physik. Ch. **40**. 129) beschriebenen Siedeapparat anhaften, veranlafsten den Vf. zu einigen Abänderungen, wobei er seinem Apparate die Konstruktion von MC COY (H. MEYER, Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbb., S. 276) zu Grunde legte. Es handelte sich hauptsächlich darum, das Lösungsmittel, dessen Dampf bei MC COY einfach weggeht, unter Vermeidung grofser Schmelzstellen und Schliffe in den Siedemantel zurückzuleiten. Die Konstruktion ist aus der Fig. 13 ersichtlich. Der App. besteht aus drei Teilen: 1. dem Siederohr *b* mit Ansatztuben für Thermometer *e*, Kühler *g* und das Einbringen der Substanz *f*, 2. dem Siedemantel *c* mit den beiden Ansatzrohren *k* und *m*, 3. dem Kühler *d*, welcher verschiebbar mit Asbestwicklung in *g* befestigt wird. Über die Ausführung der Verss. mit diesem App. sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 78—82. 23/1. 1904. [2/12. 1903.] Basel. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

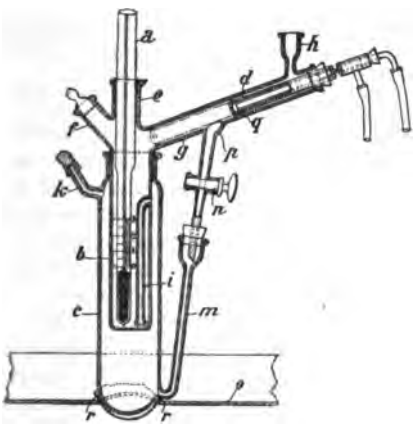


Fig. 13.

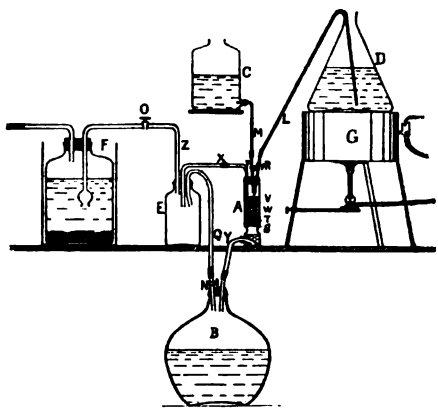


Fig. 14.

Reston Stevenson und **W. Mc Kim Marriotte**, *Ein Gasentwickler zur kontinuierlichen Darstellung gröfserer Mengen Gas für Laboratoriumszwecke.* Vff. beschreiben den von BASKERVILLE und STEVENSON (S. 711) bei der Unters. seltener Erden zur Darst. grofser Mengen HCl-Gas benutzten App., der mit geringen Änderungen auch zur Erzeugung anderer Gase benutzt werden kann. Der App. ist in Fig. 14 wiedergegeben. Aus einem erhöht angebrachten Reservoir *C* wird käufliche HCl durch *M* in den Turm *A* fliefsen gelassen. Der Turm *A* enthält oberhalb der Einschnürung eine Schicht Scherben (*S*), Glaswolle (*T*), Glasperlen (*W*) und Glaswolle (*V*) und ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Aus dem Reservoir *D*, das sich in gleicher Höhe befindet wie *C*, fliefst käufliche H_2SO_4 durch das Heberrohr *L*, das so im Winkel durch den Stopfen von

A geführt ist, daſs sich das Ende desselben ca. 5 mm über dem Ende von *M* befindet u. die H_2SO_4 an *M* herunterfließt. Der Erlenmeyerkolben *D* wird auf dem Wasserbade *G* erwärmt, wodurch die HCl-Entw. bedeutend beschleunigt wird. Das entwickelte Gas wird durch *X* in die Sicherheitsflasche *E* u. von dort (wenn nötig durch zwischengeschaltete Waschflaschen) in das Gefäſs *F* geleitet. Die teilweise verbrauchten SS. fließen durch das gegen den Boden von *A* gebogene Rohr *Y* in eine groſse, tiefer stehende Korbflasche *B*. Diese ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen zweite Bohrung ein Rohr *Q* in die Sicherheitsflasche *E* führt. Dadurch wird ein Druckausgleich geschaffen u. das aus den aufgebrauchten SS. sich noch entwickelnde Gas gewonnen. *NOPR* sind Hähne, durch welche der Zufluſs der SS. und der Gasstrom reguliert, bezw. unterbrochen werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 64—66. Jan. 1904. [9/11. 1903.] Chem. Lab. of the Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Erich Brunner, *Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen.* Wie OSTWARD durch Best. von Lösungswärme die Gleichgewichte reziproker Salzpaare zu ermitteln versuchte, so will Vf. das gleiche Ziel auf volumetrischem Wege erreichen. Das Schmelzen nahm er in einem elektrisch geheiztem Ofen vor, dessen Temperatur durch ein Thermoelement festgestellt wurde. Das spez. Volumen der Schmelze ergab sich aus dem Auftrieb, welchen ein Senkkörper aus Platin erfuhr. Bei den reinen Salzen sind nur die DD. lineare Funktionen der Temperatur und deswegen nur für sie aus Messungen zwischen 800—1000° Interpolationsformeln berechnet worden. Für KCl ist s = D. = $1{,}450 - 0{,}57 \cdot 10^{-3}\ t' \left(t' = \frac{t-900}{1000}\right)$. NaCl, $s = 1{,}500 - 0{,}54 \cdot 10^{-3}\ t'$, KBr, $s = 1{,}991 - 0{,}80 \cdot 10^{-3}\ t'$, NaBr, $s = 2{,}2125 - 0{,}80 \cdot 10^{-3}\ t'$, LiCl, $s = 1{,}375 - 0{,}43 \cdot 10^{-3}\ t'$. Alle Werte sind auf einen 0,1 mm dicken Aufhängedraht bezogen. Die DD. der Carbonate nehmen wegen CO_2-Abgabe mit der Zeit ab. Die Zahlen von s sind für $K_2CO_3 = 1{,}900 - 0{,}46 \cdot 10^{-3}\ t'$, $Na_2CO_3 = 1{,}9445 - 0{,}40 \cdot 10^{-3}\ t'$, $Li_2CO_3 = 1{,}765 - 0{,}34 \cdot 10^{-3}\ t'$. Die D. von K_2SO_4 läſst sich nicht direkt ermitteln, sondern über die Mischung Na_2SO_4 u. K_2CO_3, wobei $s = 1{,}96 - 0{,}5 \cdot 10^{-3}\ t'$ gefunden wurde, Na_2SO_4, $s = 2{,}065 - 0{,}45 \cdot 10^{-3}\ t'$, Li_2SO_4, $s = 1{,}981 - 0{,}39 \cdot 10^{-3}\ t'$. Allgemein zeigt sich, daſs flüssige Na- dichter als K- dichter als Li-Salze sind (LiBr dichter als NaBr). Die Molekularvolumina nehmen vom K zu Na zu Li ab. Nach den negativen Bestandteilen ordnen sich die Salze jedes Metalles in Br'-, SO_4-, CO_3''-, Cl'-Verbb., die Äquivalentvolume in Bromid, Chlorid, Sulfat, Carbonat. Die Ausdehnungskoeffizienten $\left(\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{s} \cdot \frac{ds}{dt}\right)$ sind abgerundet und mit 10^5 multipliziert:

KBr	40	NaBr	36	LiBr	31
KCl	39	NaCl	36	LiCl	31
K_2SO_4	25	Na_2SO_4	22	Li_2SO_4	20
K_2CO_3	24	Na_2CO_3	21	Li_2CO_3	19

Dilatometrisch sollte eine Kontrolle der DD. ausgeführt werden, die bei NaCl gute Übereinstimmung, bei KBr eine nicht aufgeklärte Abweichung zeitigte.

Wie Vf. die folgenden Gleichgewichte aus seinen experimentellen Daten berechnete, kann hier nicht wiedergegeben werden. Er fand bei 900° im Gleichgewicht: 52% KCl + $\frac{1}{2}Na_2CO_3$ mit 48% NaCl + K_2CO_3, 63% KCl + $\frac{1}{2}LiCO_3$ mit 37% LiCl + $\frac{1}{2}K_2CO_3$, 53% KBr + $\frac{1}{2}Na_2CO_3$ mit 47% NaBr + $\frac{1}{2}K_2CO_3$,

56% NaCl + $^1/_2Li_2CO_3$ mit 44% LiCl + $^1/_2Na_2CO_3$, 60% NaCl + $^1/_2Li_2SO_4$ mit 40% LiCl + $^1/_2Na_2SO_4$. Daraus sieht man, daſs das Metall mit kleinerem Atomgewicht zu dem Säureradikal mit höherer Wertigkeit strebt. Für das erstgenannte Gleichgewicht hat OSTWALD nur 13,2% NaCl + $^1/_2K_2CO_3$ gefunden. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 350—76. 2/2. 1904. [26/11. 1903.] Göttingen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. Hollmann, *Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische.* I. Die den Zustandswechsel begleitenden Erscheinungen sind bei einheitlichen Stoffen und bei binären Gemengen verschieden, je nachdem es sich um Schmelzung oder Verdampfung handelt. Es werden mathematische Formeln für die Volumina homogener Phasen und heterogener Systeme abgeleitet, einige typische Raumkurven (Zus.-Volumen-Temperatur) gezeichnet u. die Verhältnisse bei den von TAMMANN untersuchten Mischungen $Na_2(Cr,S)O_4 10aq$ diskutiert. Die Beobachtungen u. die Theorie stimmen qualitativ überein. Aus den Volumen- und Entropieverhältnissen beim Phasenwechsel der untersuchten Gemische kann auf die Nichtexistenz eines kritischen Punktes kristallisiert ⟶ flüssig geschlossen werden. (Ann. der Physik [4] **13**. 325—39. 26/1. 1904. [21/9. 1903.] Dorpat.) W. A. ROTH-Berlin.

Hans Happel, *Bemerkungen zum Gesetz der korrespondierenden Zustände und zur Zustandsgleichung.* Die reduzierten Isothermen von *Quecksilber* fallen mit denen der „normalen" Stoffe (Ä., Bzl., CCl_4, $SnCl_4$ etc.) nicht zusammen. Sonst müſste die kritische Temperatur etwa 1000° (absolut) u. der kritische Druck etwa 59 Atm. sein, während die Daten höher liegen als 1153° u. 162 Atm. Ebensowenig sind die Isothermen der monatomen „*Edelgase*" mit denen jener „normalen" Stoffe zur Deckung zu bringen. Es scheint, daſs monatome Stoffe nicht mit mehratomigen korrespondieren. Hingegen fallen die reduzierten Isothermen der monatomen Stoffe untereinander zusammen (A, Kr, Ne, Hg). Die kritische Temperatur des Quecksilbers würde demnach bei 1370° (absolut) liegen u. der kritische Druck 456 Atm. betragen. Die reduzierten Dampfspannungen der monatomen Stoffe steigen mit der Temperatur stärker an als die der Ä.-Gruppe. Es folgen mathematische Diskussionen der abgeänderten VAN DER WAALSschen Gleichung. Es scheint, daſs das DULONG-Gesetz auch für flüssiges Hg, Sn, Bi, Pb, Br und S angenähert gilt. (Ann. der Physik [4] **13**. 340—61. 26/1. 1904. [25/10. 1903.] Leiden-Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

C. Runge, *Das Gesetzmäſsige in den Spektren der Elemente.* (cf. S. 138.) Die Abhandlnng ist die Wiedergabe eines zusammenfassenden Vortrags und enthält eine Reihe von graphischen Darstellungen des Zusammenhanges zwischen den Atomgewichten und den Wellenlängen von homologen Linien in den Spektren ähnlicher Elemente (cf. Physikal. Ztschr. **4**. 752. 1903; C. **1903**. II. 1357). (Z. f Elektrochemie **10**. 119—23. 19/2. [22/1.*].) W. A. ROTH-Berlin.

J. J. Taudin Chabot, *Neue Strahlen oder eine neue Emanation.* Eine viele Wochen ganz verdunkelte Selenzelle SHELFORD-BIDWELLscher Bauart wurde bei rotem Licht mit einer Schicht AgBr-Gelatineemulsion bedeckt, zwischen beide Flächen ein rechtwinklig umgebogenes Al-Streifchen gelegt und das Ganze wieder 48 Stunden im Dunkeln aufbewahrt. Hierauf wurde der Vers., jedoch unter Durchsendung eines Stromes von 110 Mikroampère durch die Zelle, wiederholt. Die aus den entwickelten Negativen erhaltenen Positive zeigen im zweiten Falle deutlich die Umrisse des Winkels mit Andeutung heller Querstreifen. Durch Thermoelektrizität kann man den Effekt nicht hervorrufen. Ob es sich um eine neue Strahlung oder das V. einer Emanation handelt, soll durch weitere Verss. entschieden werden. (Physikalische Ztschr. **5**. 103—4. 15/2. 1903. [18/12. 1903.] Degerloch [Wttbg.].) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Ultraviolettes Funken- und Bandenspektrum des Schwefels.* BERNDT (S. 10) hatte gezweifelt, ob das von ihm untersuchte Se-Spektrum frei von Schwefellinien war. Die Vff. haben 1898 das Se-Spektrum bis weit ins Ultraviolett hinein gemessen und finden nur eine einzige S-Linie in BERNDTs Se-Spektrum wieder, die Hauptlinien nicht, so daſs angenommen werden kann, daſs das Se-Spektrum BERNDTs frei von S-Linien ist. (Ann. der Physik [4] **13**. 640. 16/2. 1904. [2/12. 1903.] Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Briggs, *Über den Dampfdruck konzentrierter Schwefelsäurelösungen bei hohen Temperaturen.* Derartige Bestst. liegen bisher nur vor von REGNAULT für 35° C. und von SOREL (J. Soc. Chem. Ind. **9**. 175). Beim Bleikammerprozeſs kommen DD. von 1,620—1,760 in Betracht, sowie Temperaturen von 120—135°. Zur Verwendung kam die von WALKER (Z. f. physik. Ch. **2**. 602) und WILL und BREDIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1084) mit Erfolg benutzte Methode: Ein bestimmtes Vol. Luft wurde durch die Fl. gesaugt u. die ausgelaufene Wassermenge gewogen. Die S. wurde in einem konstant erhaltenen Lufttrockenschrank erhitzt. Der Dampfdruck wurde mit der Formel $p = 62290 \times \frac{w\,T}{M\,v}$ berechnet, worin w das Gewicht des ausgelaufenen W., M das Molekulargewicht des W., T die absolute Temperatur der S., v das auf die Normalien reduzierte, durch die S. hindurchgegangene Luftvolumen ist. Es durfte in der Stunde nicht mehr als ein Liter Luft durchgesaugt werden. Die Methode leidet daran, daſs mit der Länge des Experiments die Konzentration der S. zunimmt, andererseits die durchgesaugte Luftmenge bei kürzerer Versuchszeit nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden kann. Die Methode ist daher für geringere Temperaturen besser geeignet als für solche von 100—200°. Die ermittelten Dampfdrucke waren in mm Hg:

% H_2SO_4	Temperatur in ° C.												
	100	110	120	125	130	140	150	160	170	175	180	190	200
77,51	20,2	42,5	71,0	90,8	112,5	168,5	300,0	—	—	—	—	—	—
79,17	14,3	33,8	56,2	67,5	86,2	132,0	210,0	335,0	—	—	—	—	—
81,81	8,5	18,8	32,5	40,0	51,0	75,7	126,5	207,5	322,5	400	—	—	—
84,26	5,3	11,1	18,5	23,1	29,5	46,0	76,7	118,5	180,0	230	282,5	—	—
87,32	2,4	5,0	8,7	10,5	15,0	26,3	43,5	63,8	92,5	113	132,5	191,0	367
91,22	—	—	—	5,0	6,9	10,0	15,0	25,0	40,6	51	62,0	92,5	149

(J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1275—77. 15/12. [25/11.*] 1903. Liverpool.) WOY.

B. Gossner, *Dimorphie der Tellursäure $Te(OH)_6$.* Da die Angaben über die Dimorphie der Tellursäure Widersprüche aufweisen, sucht Vf. die Frage zur Entscheidung zu bringen. Er fand zwei Modifikationen. Die α-Modifikation mit D. 3,053 scheidet sich aus der Lsg. in h. Salpetersäure (D. 1,32) neben der β-Modifikation aus, welch letztere mit zunehmender Konzentration zurücktritt u. schlieſslich nicht mehr ausfällt. Reguläre, einfach brechende, kleine Oktaeder. Die Analyse führte auf 55,90 Te, während 55,46 der Formel entsprechen. — Die β-Modifikation mit D. 3,071 scheidet sich in trüben Kristallen beim langsamen Verdunsten einer wss. Lsg., in klaren Kristallen aus warmer verd. Salpetersäure aus. Monoklin-prismatisch (0,6104 : 1 : 0,5206, ac = 104° 30'). Immer Zwillinge und Drillinge nach

(110), der einfache Kristall ist dem Rhombendodekaeder ähnlich (pseudotrigonaler Habitus). Spaltbarkeit deutlich nach (010). Ebene der optischen Achsen (010). Mittelstarke positive Doppelbrechung. — Trocken sind beide Modifikationen beständig, dagegen zerfallen die aus h. Lsg. in Salpetersäure gebildeten Oktaeder allmählich zu Aggregaten doppelbrechender Kristalle der β-Modifikation. (Z. f. Kristall. **38**. 498—501.) ETZOLD.

B. Gossner, *Über zwei neue Doppelhalogenide. Kupferjodürjodammonium*, $CuJ \cdot NH_4J \cdot H_2O$. In konz. Lsg. von Jodammonium löst sich Kupferjodür in beträchtlicher Menge, aus welcher Lsg. im Vakuum schöne grofse, zunächst durch anhaftendes J stark braun gefärbte, im luftleeren Raume aber klar u. farblos werdende, sehr beständige Kristalle sich ausscheiden, welche bei Berührung mit W. CuJ abgeben. Die Analyse führte auf die oben angegebene Formel, nach der das Salz als neu zu bezeichnen ist. Dasselbe bildet lebhaft glänzende, nicht deutlich spaltbare, dicke, rhombische Tafeln oder Prismen (1,2416 : 1 : 0,6546). Starke positive Doppelbrechung. — *Magnesiummanganchlorür*, $MnCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$. Aus gemischten Mangan- und Magnesiumchlorürlsgg. mit überschüssigem $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ schieden sich blafsrote Kristalle ab, welche nicht vollständig wasserfrei zu erhalten sind und infolgedessen bei der Analyse etwas weniger Cl liefern, als obiger Formel entspricht. D. 1,802. Kurze, dicke, hexagonale Prismen oder Tafeln (1 : 1,1649). Spaltbarkeit nach (0001), mäfsige positive Doppelbrechung. (Z. f. Kristall. **38**. 501—3.) ETZOLD.

Erich Müller, *Elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze.* (cf. Z. f. Elektrochemie **9**. 584. 707; C. **1902**. II. 478. 788.) Eine gute Methode, Perjodat elektrolytisch darzustellen, ist folgende: In 1-n. KOH-Lsg., die mit 0,1 Vol.-% K_2CrO_4 versetzt u. mit KJO_3 gesättigt ist, taucht als Anode ein glattes Pt-Blech, als Kathoden auf jeder Seite ein Gitter aus glattem Pt-Draht. Man elektrolysiert bei Zimmertemperatur mit etwa 0,05 Ampère anodischer Stromdichte.

Am glatten Pt geht der zeitliche Anstieg des Anodenpotentials bei gewissen Stromdichten der Perjodatausbeute parallel. Das Bestehen einer Überspannung ermöglicht die Perjodatb.; es wächst die oxydierende Kraft der Anode bei konstanter Stromstärke mit der Zeit der Polarisation. Ein kurzes Ausschalten des Stromes setzt die oxydierende Kraft der Anode und damit die Perjodatb. herab. In der Wärme sinkt die Perjodatausbeute, weil der zeitliche Anstieg des Anodenpotentials in der Wärme anders ist als in der Kälte; der Wert der Überspannung verringert sich. Ebenso wie Temperaturerhöhung wirkt Ansäuerung der Lsg.: in saurer Lsg. tritt eher O_2-Entw. ein als in neutraler oder alkal. Das Potential steigt folglich nicht so hoch, dafs eine erhebliche Jodatoxydation eintreten kann. Auch an platiniertem Pt tritt in alkal. Lsg. merkliche Jodatoxydation erst oberhalb des O_2-Potentials ein, aber früher als am glatten. Mit der Zeit fällt indessen die Stromausbeute, trotzdem die Spannung steigt. In neutralen Lsgg. ist die Oxydation am glatten und platinierten Pt minimal; in reiner 50%ig. HJO_3-Lsg. ist sie am platinierten etwas gröfser als am glatten. (3%, bezw. 1%.) An PbO_2-Elektroden wird HJO_3 glatt zu HJO_4 oxydiert. Durch Vergleich der Anstiege des Anodenpotentials an Pt- und PbO_2-Elektroden in H_2SO_4 u. HJO_3 wird konstatiert, dafs die günstige Wirkung des PbO_2 nicht auf einer grofsen Überspannung, sondern auf einer katalytischen Wirkung beruht. PbO_2 vermag rein chemisch HJO_3 zu oxydieren, was möglicherweise eine Erhöhnng der Geschwindigkeit, mit der die Jodsäure Wasserstoff abspaltet, im Gefolge hat. Auch in neutralen Jodatlsgg. ist die Ausbeute an PbO_2-Anoden gröfser als an Pt-Anoden (9—10%).

An Pt-Elektroden bewirken scheinbar indifferente Stoffe (Cl', ClO_3', SO_4'') er-

hebliche Perjodatbb. Die Rkk. sind quantitativ schwer zu verfolgen, wegen der B. von Hypochlorit, Persulfat etc., die Jodat direkt zu Perjodat oxydieren können; doch beruht die Perjodatb. bei obigen Zusätzen nicht ausschliefslich auf der direkten Oxydation durch die anodischen Prodd. der Zusätze. Zusatz von SO_4'' wirkt auch an platinierten Elektroden; bei erhöhter Temperatur ist er unwirksam. Die Wirkung der Zusätze läfst sich zur Zeit nicht erklären. (Z. f. Elektrochemie **10**. 49 bis 68. 22/1. 1904. [22/12. 1903.] Dresden. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)
W. A. Roth-Berlin.

Tamemasa Haga, *Peroxylaminsulfonate und Hydroxylamintrisulfonate (Sulfasilate und Metasulfasilate).* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 346 bis 347. Auf S. 347, Zeile 4, findet sich ein aus dem Original übernommener Druckfehler: statt „Trialkylhydroxylamine" mufs es heifsen „Trialkyloxamine".) Durch Kochen einer Lsg. von $^2/_3$-n. Na-Hydroxylamindisulfonat mit $^1/_2$ Mol. NaOH und PbO_2 wurde das Na-Salz der *Hydroxylamintrisulfosäure*, $(SO_3Na)ON(SO_3Na)_2 + 2H_2O$, erhalten: monokline Kristalle, l. in 2,83—2,85 Tln. W. von 21,5°. — Das basische Pb-Salz derselben S., $ON(SO_3PbO \cdot PbOH)_3 + 3H_2O$, durch Eintragen einer warmen Lsg. des K-Salzes in eine Lsg. von überschüssigem basischem Pb-Acetat zu gewinnen, ist ein unl., kreidiges Pulver, das durch Alkalicarbonatlsg. leicht zers. wird; das NH_4-Salz, $ON(SO_3NH_4)_3 + 1^1/_2H_2O$, welches durch Digerieren des basischen Pb-Salzes mit NH_4-Carbonat erhalten wird, bildet rhombische Platten oder Prismen und löst sich bei 16° in 0,61 Tln. W. (J. Chem. Soc. London **85**. 78—107. 31/1. Tokio. Imperial University. College of Science.) Henle.

Edward Divers, *Peroxylaminsulfosäure.* (J. Chem. Soc. London **85**. 108—10. 31/1. — C. **1904**. I. 347.) Henle.

Edward Divers, *Konstitution des Stickstoffperoxyds.* (J. Chem. Soc. London **85**. 110—13. 31/1. — C. **1904**. I. 347.) Henle.

F. Harms, *Ursache der Leitfähigkeit von Phosphorluft.* Um die Vorgänge bei der Oxydation des P in Luft genau zu erforschen, ermittelte Vf. das Verhältnis der Anzahl der oxydierten O-Molekeln zur Anzahl der gebildeten Ionen. Um die letztere zu erhalten, mufs die Stärke des Sättigungsstromes gemessen werden, der sich bei Anwendung niedriger O-Drucke leicht herstellen läfst. Die verwendeten Potentiale bewegten sich zwischen 500 und 1200 Volt, der Fortschritt der Rk. wurde manometrisch gemessen. Eine auf Grund der Beobachtungen angestellte Berechnung ergibt das Resultat, dafs erst auf den Verbrauch von 8 Millionen O-Molekeln die B. eines Ionenpaares kommt. Hieraus wird geschlossen, dafs nicht der Oxydationsvorgang als solcher die direkte Ursache der Ionisation ist, sondern die durch eine sekundäre Rk. bewirkte Ozonbildung (siehe Richarz u. Schenck, S. 342). — Beim Verbrennen von P-Dampf in O scheinen keine Ionen zu entstehen. (Physikalische Ztschr. **5**. 93—95. 15/2. [13/1.] Würzburg. Physik. Inst.) Mittasch.

H. Pélabon, *Über die Gemische von Antimontrisulfid und Antimon.* Wird ein Gemisch von Antimontrisulfid und Antimon geschmolzen, so entsteht gewöhnlich keine homogene Fl., sondern es bilden sich zwei übereinander geschichtete Fll., von denen die obere eine Lsg. von Antimon in fl. Sb_2S_3, die untere ein inniges Gemisch von Antimon mit wenig Sb_2S_3 vorstellt. Eine einzige homogene Fl. entsteht dagegen, wenn das Verhältnis (R) der M. des S im Gemisch zur Gesamtmenge des letzteren unter 0,015 fällt oder über 0,25 steigt. Vf. hat die EE. dieser Sb-Sb_2S_3-Gemische für alle Werte von R bestimmt und gefunden, dafs reines Sb bei 632°, die gesättigte Lsg. von Sb_2S_3 in fl. Sb bei 615° erstarrt, u. dafs die EE. des reinen

Sb_2S_3 und der gesättigten Lsg. des Sb in diesem fl. Sulfid bei 555 u. 515° liegen. Diese Lsg. vom E. 515° kann nicht, wie dies FARADAY annimmt, für die Verb. SbS gelten, denn letztere verlangt für R den Wert 0,21, während erstere den Wert R 0,25 besitzt. Die Resultate der vorliegenden Arbeit stehen in vollem Einklang mit denjenigen der Unterss. über die Einw. von H_2S im Rohr auf Sb und von H auf Sb_2S_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 277—79. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Einwirkung von Kohlenstoff auf Ätzkalk bei der Temperatur des schmelzenden Platins.* Vf. hat ein Gemisch von Zuckerkohle und Ätzkalk im Verhältnis von CaC_2 in einem Röhrchen aus Quarzglas (HERAEUS) in einem Kalkofen (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 289; C. **1902**. II. 1246) mit Hilfe eines O-Leuchtgasgebläses auf die Schmelztemperatur des Pt erhitzt u. festgestellt, daſs sich bei dieser Temperatur keine Spur von Calciumcarbid bildet. Hierbei machte er die Beobachtung, daſs die *Kieselsäure* bereits vor ihrem F. eine nicht unbeträchtliche Dampftension besitzt, indem sich bei 1200° auf dem Kalk langsam kleine Nadeln eines in W. und verd. SS. unl. Kalksilikats bildeten, was einer häufigen Benutzung der Quarzglasgefäſse im Wege steht. Ferner fand Vf., daſs sich bei der Temperatur des schm. Pt Calciumcarbidkristalle nicht im geringsten verändern, während andererseits ein Pt-Draht in im Erstarren begriffenem Calciumcarbid sofort schm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 243—45. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

Georg Pickel, *Über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff.* BERTHELOT hatte unter dem Einfluſs stiller Entladungen auf Knallgas keine B. von W. beobachtet. Vf. hat gefunden, daſs schon unterhalb 100° Ozon mit H_2 reagiert. Er verband zum Nachweis dieses Vorganges eine Knallgas entwickelnde Zelle mit groſser Kathode, sehr kleiner Anode aus Blei mit zwei Trockengefäſsen und daran schlieſsender Heizschlange. Diese stand wieder mit einem H_2SO_4 enthaltenden wägbaren Absorptionsgefäſs in Verbindung. Dieses zeigte bei einer Temperatur der Heizschlange von 174° in 1 Stunde eine Wasserbildung von 4,45 mg an, bei 75—90° 2,6 und 100° 3,7 mg. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 307—10. 2/2. 1904. [7/12. 1903.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

Hugo Ditz, *Über eine eigenartige Bildung des Hydrats $KOH + 2H_2O$.* Vf. stellte sich nach BÖRRIGTER (Z. f. anal. Ch. **25**. 98) superoxydfreien Ä. durch längeres Stehenlassen über festen Ätzalkalien her. Hierbei überzieht sich das Ätzkali mit einer dunkelbraunen Schicht, die durch die im Ä. enthaltenen Verunreinigungen wie Aldehyd, Vinylalkohol etc. veranlaſst wird, nicht durch Superoxydsauerstoff. In schon gereinigtem Ä. hält sich Ätzkali auch bei Zugabe von H_2O_2 unverändert. In wasserhaltigem, gereinigtem Ä. treten aber am Boden des Gefäſses gut ausgebildete Kristalle auf, die sich als das auch schon anderweitig erhaltene Hydrat $KOH + 2H_2O$ erwiesen. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 53—54. 1/2.) WOY.

Paul Rohland, *Über einen Erhärtungsvorgang des Bariumsulfats.* Bariumsulfat verhält sich anders als die (Z. f. anorg. Ch. **35**. 201—4; C. **1903**. II. 8) besprochenen Sulfate u. läſst sich, da es in W. swl. ist, nicht zur Erhärtungs- u. Hydratationsrk. auf gewöhnliche Weise zwingen. Die Unlöslichkeit in W. ist aber nach neueren Beobachtungen zum Teil behoben, da ein Zusatz von $AlCl_3$ einer vom Vf. M genannten Substanz $FeCl_3$, $MgCl_2$, NH_4NO_3 in abnehmendem Grade die Löslichkeit vermehrt. Die Löslichkeitsvermehrung scheint der des $CaSO_4$ in Lsgg. von NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$ etc. analog zu sein, bei denen unterhalb 37,5° die Löslichkeitskurven (Verhältnis der Konzentrationen von Gips zu NaCl) ein Maximum haben. Eine Erhärtung kann nun auch bewirkt werden durch dasselbe Verf., das Kaolin, Al_2O_3,

$2SiO_2, 2H_2O$, zum Festwerden bringt. Wenn sehr fein verteilter Schwerspat mit 10%ig. Lsg. obiger Stoffe angerührt wird, so erhält man eine plastische M. mit einem Gehalt von 12—13% W., 1,1—1,4% Salz. Nach Erhitzen auf 580° beträgt der Gewichtsverlust ca. 11,6%. Die Härte ist nach der mineralogischen Skala 2,5. Als Ursache der Erhärtung muſs man zwei Nebenrkk. in Betracht ziehen, die hydrolytische Spaltung des $AlCl_3$ und die pyrochemische Rk.:

$$2AlCl_3 + 3BaSO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + BaCl_2,$$

von denen für die anderen Salze nur die letztere in Frage käme. Dieser Erhärtungsvorgang steht im Gegensatz zu dem des Gipses, insofern er eine Folge vollständiger Deshydratisierung ist, während gleichzeitig eine feste Lsg. von Bariumsulfat mit dem zugesetzten Stoffe in pyrochemischer Rk. gebildet wird. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 311—18. 2/2. 1904. [11/12. 1903.] Stuttgart. I. chem. Inst. der techn. Hochschule.) MEUSSER.

Bohuslav Brauner und **Jan Picek**, *Saure Sulfate der seltenen Erden* (*Erdschwefelsäuren*) lassen sich am vorteilhaftesten so darstellen, daſs man wasserfreies Sulfat in wenig Eiswasser löst, und die Lsg. mit viel konz. H_2SO_4 versetzt. Dabei scheiden sich sofort Nadeln des sauren Salzes aus, vermischt mit etwas Hydrat des normalen Salzes. Dieses kann durch Erhitzen aber leicht in das saure übergeführt werden. Sulfate, die in k. W. wl. sind, werden mit konz. H_2SO_4 digeriert, bis die Hauptmenge umgewandelt ist; dann wird vom Rückstand abgegossen, und dieser vorsichtig bis zur Lsg. mit W. behandelt. Wenn man jetzt die abgegossene H_2SO_4-Lsg. wieder zugibt, kristallisiert das saure Salz in Nadeln aus. Da die sauren Salze bei höherer Temperatur die „halbgebundene“ H_2SO_4 abgeben, so entfernten die Vf. die mechanisch haftende S. durch Destillation im Vakuum bei ca. 130°. Wegen der Hygroskopizität muſste die Wägung im gutschlieſsenden Wägerohr vorgenommen werden. — *Saures Cerosulfat, Ceroschwefelsäure*, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 = Ce(SO_4H)_3$, weiſse Nadeln. — *Saures Lanthanosulfat, Lanthanschwefelsäure*, $La_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 = La(SO_4H)_3$. — *Saures Praseodymsulfat, Praseodymschwefelsäure*, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 = Pr(SO_4H)_3$, hellgrüne Nadeln. — *Saures Neodymsulfat, Neodymschwefelsäure*, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 = Nd(SO_4H)_3$, hellrosenrote Nadeln. — *Saures Samariumsulfat, Samariumschwefelsäure*, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 = Sm(SO_4H)_3$, goldgelbe Nadeln. — *Saures Yttriumsulfat, Yttriumschwefelsäure*, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 = Y(SO_4H)_3$, farblose Kriställchen. — *Saures Sulfat des Thoriums*, $Th(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4$.

Das Verhalten der Erdschwefelsäuren bei höherer Temperatur studierten die Vff. in der Weise, daſs sie die betreffenden Verbb. im Vakuum erst auf 130°, dann zweimal $3^1/_2$ Stunden auf 180°, darauf auf 230° und 280° erhitzten. Dabei wurde gefunden, daſs am wenigsten S. beim Lanthansalz, am meisten beim Neodymsalz beim Erhitzen auf 280° zurückblieb. Bei 1 Äquivalent La bleiben 0,25, Ne 1,22, Th 0,63 Äquivalente halbgebundene H_2SO_4 (weiteres siehe Original). In Anbetracht des Umstandes, daſs die letzten Spuren der überschüssigen H_2SO_4 so schwer entfernt werden, halten die Vff. es für möglich, daſs sämtliche nach dieser Methode ausgeführten Atomgewichtsbestst. mit Fehlern behaftet sind. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 322—41. 2/2. 1904. [10/12. 1903.] Prag. Chem. Lab. d. k. k. böhm. Universität.) MEUSSER.

Chas. Baskerville und **J. W. Turrentine**, *Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden. Eine Studie über Praseodym: Darstellung von reinem Material. — Praseodymcitrat.* (Dieser u. den folgenden Abhandlungen BASKERVILLEs u. seiner Mitarbeiter ist eine kurze Inhaltsangabe vorausgesetzt. BASKERVILLE empfiehlt eine allgemeinere Anwendung dieses Prinzips, was dazu beitragen würde, den tatsächlichen Versuchsergebnissen eine weitere Verbreitung zu geben und die Arbeit

der Referenten zu erleichtern. Der erste Teil der folgenden Referate ist eine wörtliche Wiedergabe des Auszuges der Vff.)

„Die Abhandlung enthält eine Beschreibung einer neuen Methode zur schnellen Darst. reiner Praseodymverbindungen. Sie beruht im wesentlichen auf der Sättigung einer konz. wss. Citronensäurelsg. mit NH_3-freiem Praseodymhydroxyd, das mit weniger als 10% Lanthan verunreinigt ist. Die Lsg. wird erhitzt, wobei augenblicklich ein noch unbekanntes normales Citrat gefällt wird, das schnell säurefrei gewaschen wird. Negative Resultate gaben Reinigungsverss. durch Fällung mit Kaliumjodat, Fraktionierung mit HCl-Gas, Formaldehyd, Schmelzen mit $K_2S_2O_7$, Alkalihydroxyden, Digestion in konz. alkal. Lagg., Schmelzen mit Natriumperoxyd und Verss. zur B. von Alaunen."

Praseodymcitrat, $Pr(C_6H_5O_7)$. B. K. Citronensäurelsg. wird in einem cylindrischen Gefäfs unter Rühren (mittels Motor) u. Kühlen durch fliefsendes W. mit Praseodymhydroxyd gesättigt. Die trübe Fl. wird schnell filtriert (am besten mittels Saugfilter aus unglasiertem Porzellan). Das hellgrün gefärbte Filtrat wird in Bechergläsern aus Jenaer Glas durch Eintauchen in h. W. erwärmt u., noch heifs, schnell filtriert. Der Nd. wird mit h. W. vollkommen ausgewaschen. Feines amorphes, hellgrünes Pulver. — Das Praseodymhydroxyd mufs vollkommen frei von NH_3 sein, weil das Citrat in Ammoniumcitrat l. ist. Als Ausgangsmaterial wurde Praseodymammoniumnitrat (dargestellt nach der Methode von Auer, Chem. News **54**. 29) verwendet, u. zwar zu je einer Operation Mengen von wenigen Grammen bis zu 4 kg.

Die Löslichkeit des Neodymhydroxyds in konz. Citronensäurelsg. ist nur $^1/_{10}$ so grofs, wie die des Praseodymhydroxyds. Aus der sd. Lsg. wird Neodymcitrat erst gefällt, wenn die Lsg. sehr konz. geworden ist. Die Löslichkeit des Lanthanhydroxyds steht zwischen beiden. Das Citrat des Lanthans wird auch erst nach lang andauerndem Kochen gefällt.

Nach der Citratmethode können in wenigen Stunden reine Praseodymverbb. erhalten werden, während die bekannten Methoden Wochen oder Monate erfordern. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 46—53. Jan. 1904. [9/11. 1903.] Chem. Dep. Univ. of North Carolina.) Alexander.

Charles Baskerville u. **Reston Stevenson**, *Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden. Studie über Neodym: Darstellung von reinem Material. — Versuche zur Zersetzung desselben in seine Konstituenten.*

„Die Abhandlung enthält die Beschreibung einer neuen u. schnellen Methode, um Neodym von Lanthan zu befreien, und zwar durch fraktionierte Fällung der Lsg. des Chlorids mittels HCl-Gas. Das gereinigte Material wurde einer Anzahl von Fraktionierungen unterworfen, um die Zerlegbarkeit des Neodyms zu beweisen, doch ohne Erfolg. Die angewandten Methoden waren: Fraktionierte Fällung durch HCl-Gas (über 100); partielle Zers. durch Schmelzen der Alkalidoppelnitrate (23); Fällung durch primäres Ammoniumoxalat (31); Lsg. in Ammoniumcarbonat und Fällung mit Essigsäure (3); fraktionierte Fällung durch organische Basen wie Anilin (4), Benzylamin (29), Piperidin (19) und Phenylhydrazin (8)."

Neodymammoniumnitrat, das als hauptsächlichste Verunreinigung Lanthan und etwas Praseodym enthielt, wurde in das Hydroxyd, und dieses durch Glühen in Platinschalen in das Oxyd verwandelt. Der Glührückstand wurde im Achatmörser zerrieben und in grofsen Porzellankasserolen in warmer konz. HCl gel. Die von etwas aus den Schalen stammendem Pt abfiltrierte Lsg. ist dichroitisch, sie sieht im durchfallenden Lichte gelblichbraun, im reflektierten Lichte purpurfarben aus. Diese Lsg. wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle in W. gel. Die konz. Lsg. wurde mit HCl-Gas gesättigt, bis sich keine Kristalle mehr ausschieden. Diese Kristalle wurden mit

konz. HCl gewaschen, von neuem in W. gel. und mit HCl-Gas behandelt. Nach 7 solchen Fällungen erwiesen sich die letzten Kristalle bei spektroskopischer Unters. als vollkommen frei von Lanthan. Es wurden ca. 8 kg Neodymammoniumnitrat verarbeitet. Zur Entw. des HCl-Gases diente der von STEVENSON und MARIOTTE (vgl. S. 703) beschriebene App. In einer Woche wurde 1 kg vollkommen lanthanfreies Neodymoxyd erhalten.

Die Verss. zum Nachweis der Zerlegbarkeit des Neodyms sollen fortgesetzt werden unter Anwendung folgender Methoden: Behandlung mit Natriumacetat und H_2O_2, Elektrolyse, Reduktion durch metallisches Mg, MgO, Behandlung mit HgO u. $Hg(NO_3)_2$, CuO (die von SCHÜTZENBERGER u. BOUDOUARD beim Cer angewandte Methode), Dialyse u. Behandlung mit Ammoniumpersulfat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 54—64. Jan. 1904. [1/8. 1903.] Chem. Dep. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Charles Baskerville und **Hazel Holland**, *Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden. Versuche zur Darstellung von Praseodym- und Neodymalaunen. — Einige neue Doppelsulfate.* „Reine, d. h. lanthanfreie Praseodym- u. Neodymsulfate wurden dargestellt und durch Mischen derselben mit wechselnden Mengen von Alkalisulfaten versucht, Alaune darzustellen. Nach den vier angewandten Methoden, und zwar: Eindampfen der Lsgg. auf dem Wasserbade und im Vakuumexsikkator, Durchleiten von trockener Luft durch die auf 0° erhaltene Lsg. und Elektrolyse (Methode von PICCINI, Z. f. anorg. Ch. **20**. 12; C. **99**. I. 821) konnten keine Alaune erhalten werden. Die folgenden neuen Doppelsulfate wurden dargestellt: $Pr_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 4H_2O$ u. $Nd_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 3H_2O$."

Praseodymsulfat wurde dargestellt aus dem nach der Methode von BASKERVILLE u. TURRENTINE erhaltenen Oxyd durch Auflösen in H_2SO_4 (1 : 1) in Platingefäßen und Abdampfen der überschüssigen S. auf dem Sandbade, Neodymsulfat analog aus dem nach BASKERVILLE u. STEVENSON (vgl. die vorsteh. Referate) erhaltenen Oxyd. Die Doppelsulfate des Praseodyms sind charakteristisch grün, das Doppelsulfat des Neodyms lavendelblau gefärbt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 71—74. Jan. 1904. [9/11. 1903.] Chem. Dep. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Charles Baskerville und **Eugene G. Moss**, *Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden. Über Lanthanalaune. — Einige neue Doppelsulfate.* „In der Abhandlung wird über, an sich erfolglose, Verss. zur Darst. von Lanthanalaunen berichtet. Die charakteristischen Eigenschaften des Lanthansulfats, leicht ein verhältnismäßig unlösl. Hydrat u. Doppelsalze zu bilden, scheint dem entgegenzustehen. Es wurden folgende, bekannten Typen angehörende Doppelsalze erhalten: $La_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 2H_2O$, sowie die zu einem anderen Typus gehörenden Salze: $3La_2(SO_4)_3 \cdot 2Rb_2SO_4$ und $3La_2(SO_4)_3 \cdot 2Cs_2SO_4$."

Nach der ihm jetzt zugewiesenen Stellung im periodischen System gehört Lanthan zur Aluminiumgruppe, u. es ist deshalb anzunehmen, daß es im stande ist, Alaune zu bilden. Nach LOCKE (Amer. Chem. J. **27**. 281; C. **1902**. I. 1266) geben trivalente Elemente, wenn überhaupt, am leichtesten mit Cäsium Alaune. Vff. haben deshalb zunächst versucht, durch Eindampfen der Lsg. äquimolekularer Mengen Cs_2SO_4 u. $La_2(SO_4)_3$ Lanthanalaun zu erhalten. Dabei, wie bei allen Verss. zur Darst. von Lanthanalaunen durch Abdampfen der Sulfatlsgg., entsteht immer ein Nd. von $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum wurde das Salz $3La_2(SO_4)_3 \cdot 2Cs_2SO_4$ in großen, symmetrischen Kristallen erhalten. Verss., Lanthankalium- oder Lanthannatriumalaun nach der Methode von O'NEAL (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 764; C. **98**. II. 1118) durch elektrolytische Oxydation darzustellen, verliefen ebenfalls negativ. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 67—71. Jan. 1904. [9/11. 1903.] Chem. Dep. of the Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Charles Baskerville und **George F. Catlett**, *Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden. Lanthanate.* „Auf Grund der Ähnlichkeit von Lanthan und Aluminium wurden Lanthanate u. Metalanthanate, bisher noch unbekannte Körperklassen, dargestellt. Die neuen Verbb. sind: Natriumtetralanthanat ($Na_2La_4O_7$) und Metalanthanate von Na, K, Li u. Ba ($MH_9La_5O_{15}$). Zwei Methoden wurden angewandt: Schmelzen von Lanthanoxyd mit Alkalicarbonaten und andauerndes Erwärmen des Oxyds mit konz. Alkalihydroxydlsgg. auf 100°. Für die Trennung u. Reinigung des Lanthans können diese Verbb. nicht verwendet werden."

Dinatriumtetralanthanat, $Na_2La_4O_7$. B. 2 g La_2O_3 und 8 g Na_2CO_3 werden 3 Stdn. lang im Platintiegel in der Gebläseflamme erhitzt. Weifse, kristallinische M., die mit etwas $La_2(CO_3)_3$ verunreinigt ist. Unl. in W. Entspricht den Tetrabromaten. — *Wasserhaltiges Mononatriumpoly-m-lanthanat*, $NaH_9La_5O_{15} \cdot 4H_2O$, entsteht bei 30-stündigem Digerieren von 2 g La_2O_3 mit einer konz. Lsg. von 8 g NaOH. Weifse M. Mufs mit A. ausgewaschen werden, da es durch W. zers. wird. Swl. in W. Entspricht den Poly-m-stannaten. — *Wasserhaltiges Monolithiumpoly-m-lanthanat*, $LiH_9La_5O_{15} \cdot 2H_2O$, wurde durch 5-stündiges Schmelzen von 2 g La_2O_3 mit 8 g Li_2CO_3 im Platintiegel erhalten. Das überschüssige Alkali läfst sich nur schwer (durch Auswaschen mit 5%iger Essigsäure u. mit A.) entfernen. — *Wasserhaltiges Monokaliumpoly-m-lanthanat* wird schon beim Auswaschen mit A. zers. und gibt deshalb nur unzuverlässige Analysenzahlen. — *Bariumpoly-m-lanthanat*, $Ba(H_9La_5O_{15})_2$, wurde analog wie die Na-Verb. dargestellt. Weifse M. — Durch Schmelzen mit Na_2O_2 wurde ein Perlanthanat oder Peroxydhydrat, $La_2O_5 \cdot xH_2O$ (vgl. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY, Z. f. anorg. Ch. **21**. 70; C. **99**. II. 174), erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 75—80. Jan. 1904. [9/11. 1903.] Chem. Dep. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Anton Skrabal, *Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate.* Aus 50 g $Fe_2(SO_4)_3$, 10 ccm verd. H_2SO_4, 300 g Na_2SO_4 entsteht auf dem Wasserbade ein gelblichweifses Salz, das durch viel W. vom überschüssigen Glaubersalz befreit werden kann. Es ist ein basisches Salz der Zus.:

$$2Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O = 2Fe : (OH)(NaSO_4)_2 + 3H_2O,$$

langsam in W. l. und mit dem in Chile vorkommenden *Sideronatrit* identisch. — Aus 100 g auf dem Wasserbade erhitztem Glaubersalz, 10 g $Fe_2(SO_4)_3$ und 15 ccm konz. H_2SO_4 entsteht ein weifses Salz der Zus.:

$$3Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot 6H_2O = 2Fe : (SO_4Na)_3 + 3H_2O,$$

identisch mit *Ferronatrit*, resp. *Gordait*. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 319—21. 2/2. 1904. [28/11. 1903.] Wien. Lab. f. analyt. Chem. d. k. k. techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Trillat, *Über die Rolle von Oxydasen, welche die Manganosalze in Gegenwart eines Kolloids spielen können.* (Forts. von S. 499.) Vf. zeigt an einer Reihe von Rkk. die Analogie der Wirkung einer Lsg., die Mn, ein Alkali und eine die Fällung des Mn verhindernde Substanz (Albumin, Gelatine, gewisse N-freie Kolloide) enthält, mit derjenigen einer Oxydase. Die bei diesen Verss. benutzte Lsg. wurde durch Versetzen einer 3%ig., mit abgekochtem W. bereiteten, filtrierten Lsg. von frischem Eiweifs nacheinander mit 0,02% Manganchlorür und 0,1% NaOH oder KOH hergestellt. Diese Lsg. bräunte sich an der Luft unter B. von MnO_2 (ohne Nd.), färbte sich mit Guajaktinktur bei Luftabschlufs nicht oder kaum, bei Luftzutritt intensiv blau, bildete mit einer Hydrochinonlsg. rasch Chinon, mit einer Pyrogallussäurelsg. reichliche Mengen von Purpurogallussäure, und zwar siebenmal mehr als eine Mn- u. albuminfreie Alkalilauge. In gewissen Fällen, z. B. bei einer mit

Gelatine hergestellten, kolloidalen Mn-Lsg. läfst sich der aktive Bestandteil dieser Lsg. durch A. ausfällen. Durch Hitze werden die meisten Eigenschaften der kolloidalen Manganlsg. zerstört. Nach 30 Min. langem Erhitzen auf 105° ist die Lsg. zwar klar geblieben, doch bräunt sie sich an der Luft nicht mehr und reagiert mit Guajaktinktur kaum noch; mit der Zeit erhält die Lsg. indessen langsam einen Teil ihrer früheren Eigenschaften zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 274 bis 277. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

Bertram Dillon Steele und **F. M. G. Johnson**, *Die Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats.* (J. Chem. Soc. London **85**. 113—20. 31/1. Montreal. Mc GILL University. MACDONALD Chemistry Building. — C. **1904**. I. 154.) HENLE.

J. Borgmann, *Elektrisches Nachleuchten und Wirkung des Radiums auf dasselbe.* Vf. berichtet über Verss., die mit langen, axial eingeschmolzene dünne Pt-Drähte enthaltenden und auf einige Hundertstel mm evakuierten Röhren angestellt wurden. Ra vergrößert Intensität und Dauer der durch die negativen Ionen bewirkten Phosphoreszenz des Glases. Bei der Temperatur der fl. Luft erlischt die sonst nachdauernde Phosphoreszenz fast vollständig. (Physikalische Ztschr. **5**. 104 bis 106. 15/2. 1904. [31/12. 1903.] Petersburg. Physik. Inst. d. Univ.) MITTASCH.

H. A. Bumstead u. **L. P. Wheeler**, *Eigenschaften des radioaktiven Gases im Grund- und Oberflächenwasser.* Die Vff. haben das von ihnen beobachtete Gas (vgl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 328; C. **1903**. II. 1047) eingehend mit der Ra-Emanation verglichen, namentlich hinsichtlich der Geschwindigkeit des Abklingens der Aktivität und der Diffusionsgeschwindigkeit. Das Resultat lautet dahin, dafs dieses Gas offenbar mit der *Ra-Emanation* identisch ist. Irgend ein anderer radioaktiver Stoff kann nicht anders als in sehr geringer Menge vorhanden sein. Die durch die Diffusionsverss. ermittelte D. der Ra-Emanation ist ungefähr das 4fache von der des CO_2. — Von metallischem Hg haben die Vff. im Gegensatz zu STRUTT (s. Philos. Mag. [6] **6**. 113; C. **1903**. II. 332) kein radioaktives Gas erhalten können, was zu der Annahme führt, das von STRUTT benutzte Hg sei nicht völlig rein gewesen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **17**. 97—111. Febr. 1904. [Dezbr. 1903.] Yale Univ.) MITTASCH.

J. Traube u. **G. Teichner**, *Kritische Temperatur des Wassers und des Quecksilbers.* Die kritische Temperatur des W. ist indirekt zu 359—365° bestimmt. Die Vff. bestimmen sie direkt in einem zu einem Drittel mit W. gefüllten, möglichst luftfreien Quarzrohr. Sie finden aus dem Verschwinden u. Wiedererscheinen des Meniskus auch nach stundenlangem Erhitzen konstant +374° C. Die kritische Temperatur des (monatomen) Quecksilbers liegt höher als 1000° C.; nach GULDBERG u. GUYE sollte sie bei $^8/_9$ (359 + 273) = 675° C. liegen. (Ann. der Physik [4] **13**. 620—21. 16/2. 1904. [31/7. 1903.] Charlottenburg. Technische Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

Ferd. Kirchner, *Die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen.* Vf. bestimmt die Brechungsexponenten von Ag in den entwickelten, kornlosen Gelatineemulsionen, die im durchgehenden Licht je nach der Wahl des Entwicklers und der Feinheit des verteilten AgBr verschiedene Farben zeigen. Die belichteten Emulsionen sind noch hygroskopischer als die unbelichteten. Die Aufquellung der belichteten Stellen betrug 1—2%. N_D wurde für braunes Ag zu 1,556, für grünes zu 1,49 gefunden. Für beide Modifikationen wurde ferner die Dispersion und die Absorption des Lichtes bestimmt. Der Ag-Gehalt der Emulsionen betrug etwa $^1/_{800}$ der Gesamtdicke. Feuchtigkeit verschiebt das Absorptions-

maximum und verändert seine absolute Größe. Platten, die im trocknen Zustande blau waren, wurden beim Aufquellen oft karminrot. (Ann. der Physik [4] **13**. 239 bis 270. 26/1. 1904. [7/10. 1903.] Leipzig. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Berlin

Organische Chemie.

Aldo Bolis, *Über den Geruch organischer Verbindungen.* Es läßt sich erwarten, daß alle Ursachen, welche eine Erniedrigung im Kp. der Derivate einer organischen Verb. herbeiführen, auch auf ihre Riecheigenschaften günstig wirken werden, vorausgesetzt, daß sie überhaupt fähig ist, Riechstoffe zu liefern. Die Aldehyde haben aber einen niedrigeren Kp. als die entsprechenden AA. und SS. Auch die Anhäufung von Methylgruppen wirkt auf den Kp. erniedrigend, wie denn die Isoverbb. der ersten aliphatischen Grenzalkohole und SS. einen merklich intensiveren Geruch als die entsprechenden Normalverbb. haben, und alle diese in der Natur vorkommenden Verbb. zur Iso-, nicht zur Normalreihe gehören. Die Esterifizierung einer S. mit einem Radikale, dessen A. einen niedrigeren Kp. besitzt, ist von einer Erniedrigung des Kp. begleitet. Besonders wirkt die Esterifizierung der Phenolgruppe günstig auf den Geruch. Auch die innere Esterifizierung, d. h. die Laktonbildung, kann eine Verb. in einen Riechstoff umwandeln. Durch Salzbildung wird der Geruch aufgehoben. Es scheint, daß jeder organischen Gruppe ein besonderer Geruch eigen ist, z. B. haben alle *Phtalide* einen intensiven Selleriegeruch, die Gruppierung C_6H_5—CH=CH— Zimtgeruch. Dieser Geruch kann bei der Einführung einiger organischer Gruppen geändert werden, wobei aber die allgemeinen Charakteristika des ursprünglichen Geruches bewahrt werden. (Chem.-Ztg. **28**. 61—62. 20/1. Mailand.) WOY.

B. Gossner, *Kristallform des Pentabromäthans*, C_2HBr_5. D. 3,312. Aus A. monokline Prismen, 0,8353 : 1 : 0,5655, a c = 111° 5′. Keine deutliche Spaltbarkeit. (Z. f. Kristall. **38**. 504.) ETZOLD.

Friedrich Bauer, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan-1,3-diol.* Nach den von LIEBEN (vgl. Monatshefte f. Chemie **23**. 69; C. **1902**. I. 852) aufgestellten Regeln war zu erwarten, daß das dem WURTZschen Acetaldol entsprechende Butan-1,3-diol durch Einw. verd. H_2SO_4 zunächst in Butan-1,2-diol und weiterhin in n-Butyraldehyd und Methyläthylketon übergeführt werden würde. Außerdem konnte sich aus 2 Mol. des 1,3-Diols ein Doppeloxyd bilden.

Das durch Reduktion des Acetaldols mittels amalgamiertem Aluminiumblech erhaltene Glykol wurde mit verd. H_2SO_4 verschiedenen Prozentgehalts u. bei Temperaturen von 100—200° teils am Rückflußkühler, teils im geschlossenen Rohre behandelt. Die Rk. verläuft am günstigsten, wenn das dreifache Vol. 8%ig. H_2SO_4 auf *β-Butylenglykol* (*Butan-1,3-diol*) im geschlossenen Rohre bei 190° einwirkt. Hierbei resultiert neben zwei anderen Prodd. (Kp_{20}. 98—105° und Kp_{20}. 195—200°) eine bei gewöhnlichem Druck innerhalb 75—85° sd., wasserhelle, scharf riechende u. leicht flüchtige Fl., ll. in Ä., wl. in W., mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Verhalten gegen Br zeigte, daß in diesem Gemenge C_4H_8O nur gesättigte Verbb. vorlagen, die durch Oxydationsverss. mittels Silberoxyd, bezw. Chromsäure als *n-Butyraldehyd* und *Methyläthylketon* erkannt wurden und somit unter Austritt von je 1 Mol. H_2O nach folgender Gleichung entstanden waren:

$$CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2OH \longrightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH \longrightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\lessdot^{O}_{H}$$

$$\text{oder } \searrow CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Die Hauptmenge der Endprodukte bei Einwirkung von H_2SO_4 auf das Glykol bildete die bei 98—105° siedende, gelb gefärbte Substanz; ll. in Ä., wl. in W., Kp_{740}. 175—185° unter geringer Zers., DD. 129. Das Verhalten dieser *Verbindung* $C_8H_{14}O$ gegen Brom wies auf eine doppelte Bindung hin, und das Verhalten gegen Zinkäthyl (hierbei resultierte ein nicht näher untersuchtes, gelbes, übelriechendes Öl, Kp. ca. 170°) zeigte, daſs eine Bindung des Sauerstoffatoms an zwei C ausgeschlossen ist. Da der Körper ammoniakal. Silberlsg. reduzierte, lag die Vermutung nahe, daſs er ein Aldehyd sei, und das mit Hydroxylamin entstandene *Oxim* lieferte den für $C_8H_{14}N{\cdot}OH$ erforderlichen N-Wert. Weitere Versuche müssen die Konstitution der Verb. $C_8H_{14}O$ feststellen, die aus 2 Mol. Butan-1,3-diol unter Austritt von 3 Mol. H_2O oder durch Kondensation aus n-Butyraldehyd oder Methyläthylketon entstanden sein konnte.

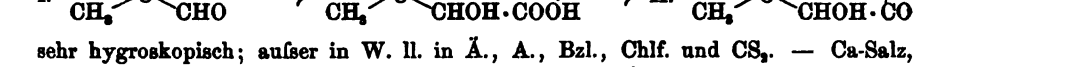
Die *Verb.* $C_{12}H_{20}O_2$, Kp_{20}. ca. 200°, ist eine grünlich gefärbte Fl., fast geruchlos, dickflüssig, ll. in Ä. und A., unl. in W. und kann bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers. destilliert werden. Das Verhalten gegen Brom dokumentierte die Verb. als eine gesättigte; ein Vers., ein Oxim darzustellen, führte zu negativem Resultat. Die Konstitution dieses Körpers, der durch Vereinigung von 3 Mol. des Glykols unter Austritt von 5 Mol. H_2O oder vielleicht durch Kondensation aus n-Butyraldehyd oder Methyläthylketon entstanden sein konnte, lieſs sich infolge der geringen Materialmenge nicht aufklären. (Monatshefte f. Chemie **25**. 1—11. 30/1. 1904. [15/10.* 1903.] Wien. Chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) VOLLAND.

Karl Zumpfe, *Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon.* Erhitzt man das nach Angaben von KURTZ (LIEBIGs Ann. **161**. 215; C. **72**. 226) dargestellte Butyronpinakon mit 20%ig. H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohre zuerst 7 Stdn. auf 150° u. dann weitere 5 Stdn. auf 170—180°, so gelingt es nach langwierigem Fraktionieren des öligen Reaktionsprod. bei gewöhnlichem Druck 2 Verbb. zu isolieren: 1. einen ungesättigten KW-stoff $C_{14}H_{26}$ (Fraktion 215—218°) und 2. einen sauerstoffhaltigen Körper von der Zus. des, analog den niederen Homologen, zu erwartenden Pinakolins, $C_{14}H_{28}O$ (Fraktion 240—245°), der sich aber als Oxyd erwies. — *Kohlenwasserstoff* $C_{14}H_{26}$, wasserhelle, ölige, schwach aromatisch riechende Fl.; Kp_{760}. 216—218°, Kp_{13}. 98—100°; ll. in A. und Ä., fast unl. in W. Dieser KW-stoff addiert 2 Atome Br (obgleich man 4Br erwarten sollte), was auf einen im KW-stoff befindlichen Ring schlieſsen läſst. — *Bromierungsprod.* $C_{14}H_{26}Br_2$, weiſse, schuppenförmige Kristalle. — Bei Oxydation des KW-stoffs mittels $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wurde die entstandene S. sowohl als auch der unveränderte KW-stoff mit Wasserdämpfen abdestilliert, im Destillate die S. mit KOH neutralisiert, der KW-stoff mit Ä. extrahiert, die alkal. Lsg. eingedampft, die S. durch H_2SO_4 frei gemacht und sodann mit Wasserdampf wieder abdestilliert. Die Analysenwerte des durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Ag-Salzes lassen auf Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure schlieſsen.

Die *Verb.* $C_{14}H_{28}O$ (gelbliche, ölige Fl. von brenzlichem Geruche und bitterem Geschmacke; Kp_{760}. 243—244°, Kp_{13}. 122—124°) lieſs sich überaus schwer oxydieren da nur Spuren einer Fettsäure isoliert werden konnten. Sie gab weder ein Oxim, noch ein Hydrazon, reagierte nicht mit Zinkäthyl und lieſs sich nicht acetylieren. Aus diesen negativen Resultaten schlieſst Vf., daſs der Körper $C_{14}H_{28}O$ kein Pinakolin, noch überhaupt ein Keton oder Aldehyd, noch ein Alkohol, sondern ein Oxyd ist, entstanden durch Austritt von 1 Mol. H_2O. Da beim Erhitzen des Oxyds mit W. oder 10%ig. A. im Einschmelzrohr keinerlei Rk. erfolgte, war ein 1,2-Oxyd ausgeschlossen und die oben erwähnte Verb. scheint ein 1,4- oder 1,5-Oxyd zu sein, trotzdem es nicht gelang, dieselbe durch Oxydation mit $KMnO_4$ in ein Lakton überzuführen.

Vf. erwähnt zum Schluſs, daſs beim Erhitzen des Pinakons mit Bortrioxyd auf 170—180° genau dasselbe Gemenge von $C_{14}H_{26}$ u. $C_{14}H_{28}O$ entsteht, wie bei Einw. von verd. H_2SO_4. (Monatshefte f. Chemie **25**. 124—34. 30/1. 1904. [29/10.* 1903.] Wien. Chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) VOLLAND.

Erhard Glaser, *Über die Einwirkung von Blausäure auf Methyloldimethylacetaldehyd.* Vf. versuchte, aus dem von WESSELY (Monatshefte f. Chemie **21**. 216; C. **1900**. I. 1202) erhaltenen Methyloldimethylacetaldehyd (I.) durch Addition von Blausäure und Verseifung des gebildeten Cyanhydrins zu einer α-Oxysäure, bezw. einem α-Oxylakton zu gelangen. — Eine durch Eis gekühlte, ätherische Lösung des Aldehyds wurde mit pulverisiertem Cyankalium und hierauf allmählich mit konzentrierter, rauchender HCl versetzt. Die ätherische Lösung ergab eine sirupöse, gelbrote Masse (unreines Cyanhydrin), die nach Zusatz von rauchender HCl und Verdünnen mit W. durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift wurde. Das in Ä. aufgenommene Reaktionsprod. bestand aus einer dicken, rotbraunen Fl., die, der Dest. im Vakuum (11 mm) unterworfen, 3 Fraktionen lieferte: einen hauptsächlich aus unverändertem Aldehyd bestehenden Vorlauf bis 110°, eine nicht näher untersuchte, zwischen 125—140° übergehende Fraktion u. als Hauptprod. eine Fraktion von 110—125°, die nach mehrmaliger Dest. das zwischen 115—117° übergehende, kristallinisch erstarrende *Oxylakton* (II.) ergab; Drusen prismatischer Nadeln, F. 55°,



sehr hygroskopisch; auſser in W. ll. in Ä., A., Bzl., Chlf. und CS_2. — Ca-Salz, $(C_6H_{11}O_4)_2Ca + 3H_2O$, kristallinisch; Ag-Salz, $C_6H_{11}O_4Ag + 8H_2O$, grauweiſs glänzende Nadeln; durch diese Salze ist die Laktonnatur der Verb. bewiesen. — *Monoacetylderivat*, $C_8H_{12}O_4$ (durch Einw. von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten), farblose, fast geruchlose Fl., Kp_{11}. 122—125°. — Verss., das Lakton oder die ihm entsprechende Dioxysäure durch Ersatz einer, bezw. beider alkoh. Hydroxylgruppen durch H in das entsprechende Lakton, oder in Trimethylmilchsäure, bezw. Trimethylpropionsäure überzuführen, ergaben negative Resultate.

Läſst man bei der Darst. des Laktons die salzsaure Lsg. mit der äth., das Cyanhydrin enthaltenden 2—3 Tage in Berührung, so scheiden sich nach dem Verdunsten des Äthers neben einer öligen Fl. weiſse, nadelförmige, N-freie Kristalle ab, F. 156°, sll. in Ä., wl. in A., unl. in Alkalien. — Die ölige Fl., mit HCl übergossen, erhitzt u. mit Ä. ausgezogen, ergab rhombische Kristalle, F. 182°, während Lakton bei diesem Vers. nicht isoliert werden konnte. Die Konstitution dieser 2 Verbb. ist noch nicht aufgeklärt. (Monatshefte f. Chemie **25**. 46—54. 30/1. 1904. [29/10.* 1903.] Wien. Chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) VOLLAND.

E. E. Blaise, *Über die Alkylallylketone.* Während das Allyljodid auf Mg in Ggw. von Ä. in anormaler Weise reagiert, lassen sich die Alkylallylketone glatt durch Kondensation dieses Jodids mit den Nitrilen darstellen, wenn man die Kondensation in Ggw. von Zn und Bzl. bei 0° ausführt:

$$CH_2:CH\cdot CH_2J + RCN + Zn = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(R):N\cdot ZnJ,$$
$$2CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(R):N\cdot ZnJ + 4H_2O =$$
$$2CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot R + 2NH_3 + ZnJ_2 + Zn(OH)_2.$$

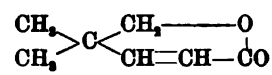
Wasserfreier Ä. darf als Verdünnungsmittel nicht benutzt werden, da Allyljodid in Ggw. von Ä. auf Zn unter B. von *Diallyl* reagiert. Neben diesen Alkylallylketonen entstehen gewisse Mengen der isomeren Propenylketone. In Ggw.

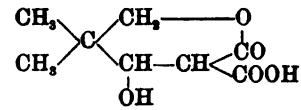
eines Überschusses von Allyljodid bilden sich neben den Alkylallylketonen tertiäre Diallylalkohole. — Die Alkylallylketone bilden farblose Fll. von ziemlich angenehmem Geruch (bis auf die ersten Glieder der Reihe, die stark stechend riechen), welche unter n. Druck unzers. destillieren. Zwischen zwei Homologen besteht eine Kp.-Differenz von etwa 20°; das isomere Propenylketon besitzt einen um etwa 10° höheren Kp. Die Alkylallylketone bilden sehr leicht Semicarbazone; die Oxime sind fl. u. sd. im Vakuum unzers. Sie (die Allylketone) reduzieren $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte energisch u. addieren sehr leicht Halogenwasserstoff. Die so gewonnenen gesättigten bromhaltigen Ketone destillieren im Vakuum unzers., sind aber wenig beständig und färben sich an der Luft rasch dunkel. Das Bromatom dieser gesättigten Ketone befindet sich in der β-Stellung, denn diese Ketone gehen beim Kochen mit verd. Alkalien und selbst mit W. unter HBr-Verlust in die den Alkylallylketonen isomeren Propenylketone über. Letztere, welche mit den bei der Kondensation des Allyljodids entstehenden identisch sind, bilden sehr leicht Semicarbazone, auf deren Bildung Vf. zurückkommen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 284 bis 286. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

Ernst Berl, *Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze.* Da die Salze organischer SS. sich gewöhnlich beim Schmelzen schon zersetzen, so schien es günstig, Gemische von Salzen derselben S. mit z. B. K und Na anzuwenden. Aber diese leiteten wieder schlechter als die einzelnen. Die Elektrolyse fand in einem weiten Rohr mit runden übereinander angeordneten Elektroden statt. Die Gase wurden in einer DREHSCHMIDTschen Absorptionskugel aufgefangen. Ein Gemisch aus 7 Grammmolekeln K- u. 3 Grammmolekeln $NaC_2O_2H_3$ lieferte mit 8 Volt, 0,2 Ampère 32,6 ccm Gas, welches CO_2, H_2 und 25,92% CH_4 enthielt. Wenn man metallisches K auf Kaliumacetat wirken läfst, wird eine ähnliche Wirkung wie durch die Elektrolyse erzielt, so dafs die Methanb. bei dieser wohl nur sekundär ist. *Propionsaures* K konnte, auch mit metallischem K behandelt, aber nicht elektrolysiert werden. Dabei bildete sich H_2 und ein Gas mit 20,79% Äthan. SCHALL u. KLIEN beobachteten bei der Elektrolyse von o-nitrobenzoesaurem K in o-Nitrobenzoesäure die B. von Nitrobenzol. Analog wie bei den Acetaten u. Propionaten wird nun dieser der S. zu Grunde liegende KW-stoff auch durch die Einw. von K gebildet, so dafs Vf. glaubt, hierin eine allgemein gültige Rk. gefunden zu haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 325—31. 6/2. [15/1.] Zürich. Elektrol. Lab. d. Polytechn.) MEUSSER.

Arthur Silberstein, *Über die Kondensation von Isobutyrformaldol mit Malonsäure.* Durch die analogen Verss. von KOMNENOS (LIEBIGS Ann. **218**. 166; C. **83**. 491) und BRAUN (Monatshefte f. Chemie **17**. 207; C. **96**. II. 83) veranlafst, hat Vf. festgestellt, dafs bei Einw. von Isobutyrformaldol auf Malonsäure unter dem kondensierenden Einfluſs alkoh. Ammoniaks die Verbb. I. u. II. entstehen. Ursprünglich dürfte bei dieser Rk. das Ammoniumsalz der Laktonsäure gebildet sein, das zum Teil unter Abspaltung von NH_3, CO_2 und H_2O in das Lakton übergeht. — Übergiefst man molekulare Mengen Aldol und Malonsäure mit der entsprechenden Menge alkoh. NH_3 u. erwärmt auf dem Wasserbade, so resultiert ein teils sirupöses, teils kristallinisches Reaktionsprod. Die vom Sirup befreiten feinen, weifsen Nädelchen waren das *Lakton der 4-Dimethylolcroton-1-säure* (I.), F. 177°; l. in Ä., w. A., CS_2 und Bzl.; in alkoh. Lsg. neutral. Das Lakton ist wie Isobutylformaldol dimolekular. Durch Kochen mit Ätzbaryt entsteht unter Aufspaltung des Laktons das Ba-Salz der entsprechenden Oxysäure, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba$, während Brom, einer CS_2-Lsg. des Laktons zugesetzt, das *Dibromlakton* liefert; farblose Kristalle (im Tageslicht bald violett), F. 152° (Zers.?).

Der vom Lakton abfiltrierte, allmählich kristallinisch erstarrende Sirup gab, mit KOH erhitzt, starke NH_3-Entw., was auf das Vorhandensein eines Ammoniumsalzes deutet. Nimmt man den Sirup in verd. H_2SO_4 auf und äthert aus, so resultiert aus der äth. Lsg. die *Laktonsäure der (1-Oxy-2,2-dimethyl-2-methylol-)äthylmalonsäure* (II.); weiße, glänzende Nadeln, F. 82°; l. in W. u. Ä., wss. Lsg. stark sauer,

I. 

II. 

beim Erhitzen über den F. lebhafte CO_2-Entw. — Ca-Salz, weiße, seidenglänzende Nadeln. Um die Konstitution der S. zu beweisen, wurde versucht, die Laktonsäure beim Erhitzen auf 110° im Ölbade unter CO_2- und H_2O-Abspaltung in das oben beschriebene Lakton überzuführen, was leicht gelang. — Ferner war bei Oxydation, wenn 3 O auf 1 Mol. S. kommen, Dimethylmalonsäure zu erwarten. Versetzt man die S. bis zur stark alkal. Rk. mit KOH, läßt unter Kühlung die entsprechende Menge $KMnO_4$ zutropfen, neutralisiert die vom Braunstein abfiltrierte Lsg. mit H_2SO_4, so läßt sich durch Ausäthern ein weißer, kristallinischer Körper isolieren. Durch Kochen mit $CaCO_3$ und fraktionierte Kristallisation wurden die Ca-Salze der Dimethylmalonsäure und Malonsäure erhalten. Um das Ca-Salz der Dimethylmalonsäure von dem etwa beigementen Salze der Malonsäure zu befreien, wurde es mit kaltem W. ausgelaugt und nach dem Filtrieren das Filtrat mit verd. H_2SO_4 versetzt. Beim Ausäthern hinterblieb nach dem Verjagen des Ä. die erwartete *Dimethylmalonsäure*, F. 185°. (Monatshefte f. Chemie **25**. 12—20. 30/1. 1904. [2/7.* 1903.] Wien. Chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) VOLLAND.

Charles Moureu, *Oxyalkyläthylensäuren und -kohlenwasserstoffe.* (Forts. von S. 658.) Durch Verseifen der l. c. genannten Äthylenester erhielt Vf. folgende SS.: *β-Amyl-β-methoxyakrylsäure*, $C_5H_{11}\cdot C(OCH_3):CH\cdot COOH$, F. 54,5°. — *β-Amyl-β-äthoxyakrylsäure*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot COOH$, F. 74°. — *β-Amyl-β-propoxyakrylsäure*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_3H_7):CH\cdot COOH$, F. 58°. — *β-Hexyl-β-methoxyakrylsäure*, $C_6H_{13}\cdot C(OCH_3):CH\cdot COOH$, F. 55,5°. — *β-Phenyl-β-methoxyakrylsäure*, $C_6H_5\cdot C(OCH_3):CH\cdot COOH$, F. gegen 180° unter Zers. — *β-Phenyl-β-äthoxyakrylsäure*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot COOH$, F. gegen 160° unter Zers. Diese SS. werden durch verd. H_2SO_4 sehr leicht unter B. der entsprechenden Ketone verseift, während sie gegen alkoh. $FeCl_3$-Lsg. sehr beständig sind. Beim Erhitzen liefern sie unter CO_2-Entw. die β-Oxalkyläthylenkohlenwasserstoffe: *2-Amyl-2-methoxyäthylen*, $C_5H_{11}\cdot C(OCH_3):CH_2$, Kp. 145,5° (korr.). — *2-Amyl-2-äthoxyäthylen*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_2H_5):CH_2$, Kp. 161 bis 161,5° (korr.). — *2-Amyl-2-propoxyäthylen*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_3H_7):CH_2$, Kp. 181—182° (korr.). — *2-Hexyl-2-methoxyäthylen*, $C_6H_{13}\cdot C(OCH_3):CH_2$, Kp. 166—168° (korr.). — *2-Phenyl-2-methoxyäthylen*, $C_6H_5\cdot C(OCH_3):CH_2$, Kp. 197° (korr.). — *2-Phenyl-2-äthoxyäthylen*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH_2$, Kp. 209—210° (korr.). Durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 werden diese KW-stoffe unter Abspaltung des A. und Aufnahme von W. in die entsprechenden Ketone überführt, und zwar geht diese Hydrolyse so leicht vor sich, daß die Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Na-Acetat genügt, um direkt die Semicarbazone der Ketone zu erhalten. Dagegen bleiben diese KW-stoffe intakt, wenn sie mit salzsaurem Semicarbazid in Ggw. von ätzenden oder kohlensauren Alkalien behandelt werden.

Während die wahren Acetylenkohlenwasserstoffe, $R\cdot C:CH$, der aliphatischen Reihe durch Natriumalkoholat lediglich in die isomeren disubstituierten KW-stoffe, $R\cdot C:C\cdot R'$, z. B. $C_5H_{11}\cdot C:CH$ in $C_4H_9\cdot C:C\cdot CH_3$, umgelagert werden, wie dies auch unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge vor sich geht, gelingt es, durch Einw.

einer konz. h. Natriumalkoholatlsg. auf Phenylacetylen 1 Mol. A. unter B. der Oxalkyläthylenkohlenwasserstoffe, $C_6H_5 \cdot CH : CHOR$, anzulagern: *2-Phenyl-1-methoxyäthylen*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot OCH_3$, Kp. 210—213° (korr.). — *2-Phenyl-1-äthoxyäthylen*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot OC_2H_5$, Kp. 225—226° (korr.). — *2-Phenyl-1-propoxyäthylen*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot OC_3H_7$, Kp. 238—241° (korr.). — *2-Phenyl-1-isobutoxyäthylen*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot OC_4H_9$, Kp. 248—251° (korr.). Diese KW-stoffe werden durch verd. H_2SO_4 unter B. von Phenylacetaldehyd verseift. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 286 bis 289. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin jun. und **Alice Emily Smith**, *Die cis- und trans-Modifikation der α,α,γ-Trimethylglutakonsäure.* Die Unters. der bei der Dest. von *cis-β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure* sich bildenden, bei 88° schm. Verb. $C_8H_{10}O_3$ (J. Chem. Soc. London **83**. 771; C. **1903**. II. 190. 422) ist fortgesetzt worden, und es hat sich gezeigt, daſs diese Verb. in der Tat das *Anhydrid der cis-α,α,γ-Trimethylglutakonsäure* darstellt; sie entsteht übrigens auch aus *trans-β-Oxy-α,α,γ-trimethylglutarsäure*, wenn gröſsere Mengen derselben langsam erhitzt werden. Als Nebenprod. beim Erhitzen sowohl der cis- wie auch der trans-S. wird *Crotonyldimethylessigsäure*, $CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, gewonnen, welch letztere aus α,α,γ-Trimethylglutakonsäure durch Austritt von CO_2 gebildet wird. — Unterwirft man die Verb. $C_8H_{10}O_3$ der Einw. von w. verd. wss. KOH, so erfolgt Hydrolyse, und es resultiert *cis-α,α,γ-Trimethylglutakonsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$, Nadeln aus W., F. ca. 125° unter Gasentw., ll. in W., A., Ä.; durch trocknen Br-Dampf wird diese S. verwandelt in *cis-β,γ-Dibrom-α,α,γ-trimethylglutarsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$, kristallinische Krusten aus Ameisensäure (D. 1,22), F. ca. 168° unter Zers., swl. in Ameisensäure.

Crotonyldimethylessigsäure ist ein farbloses, unangenehm riechendes Öl vom Kp. 213° und liefert beim Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 das bereits von ANSCHÜTZ und GILLET (LIEBIGS Ann. **247**. 107; C. **88**. 1155) beschriebene *β-Oxy-α,α,γ-trimethylbutyrolakton*, $CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, kampferartig riechende Kristalle aus Ä., F. 52°. — Mit Br reagiert Crotonyldimethylessigsäure in Chlf.-Lsg. unter B. von *β-Brom-γ-oxy-α,α,γ-trimethylbutyrolakton*, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, farblose Prismen aus PAe., F. 82—83°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 10—11. 30/1. [20/1.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 155—59. 31/1. Manchester. The OWENS College.) HENLE.

Emil Petersen, *Über einige Cyanverbindungen von Vanadin.* Da V in viele Verbb. als Ersatz von Ti, Cr, Al, Fe eintreten kann, so wollte Vf. das von LOCKE u. EDWARD beschriebene Salz $K_3V(Cy)_6$ näher untersuchen u. ist hierbei zu einigen neuen gekommen. — *Kaliumpyrovanadatcyankalium*, $K_4V_2O_7 \cdot 4KCy \cdot 14H_2O$, weiſse, prismatische Kristalle, die beim Einengen einer elektrolysierten Lsg. von Kaliummetavanadat und KCN entstehen. — *Vanadocyankalium*, $K_4VCy_6 \cdot 3H_2O$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1911; C. **1903**. II. 194). (Z. f. anorg. Ch. **38**. 342—49. 2/2. 1904. [11/12. 1903.] Kopenhagen. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Paul Sabatier u. **Alph. Mailhe**, *Direkte Reduktion der aromatischen Halogenderivate durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff.* Vff. haben konstatiert, daſs sich die aromatischen Halogenderivate durch H in Ggw. von Ni reduzieren lassen, ohne daſs gleichzeitig eine Anlagerung von H erfolgt. Leitet man die Dämpfe von Monochlorbenzol zusammen mit überschüssigem H oberhalb 270° über reduziertes Ni, so bildet sich fortlaufend Bzl. und HCl, daneben etwas Diphenyl, indem das zunächst entstehende $NiCl_2$ bei der erwähnten Temperatur durch H sofort wieder reduziert wird. Bei den Mehrfachchlorderivaten findet oberhalb 270° eine analoge

Reduktion statt, indem die einzelnen Chloratome nach einander durch H ersetzt werden. Diese Reduktion wird durch die Ggw. einer Methyl- oder OH-Gruppe u. in noch verstärktem Maſse durch die Ggw. einer Amidogruppe im Kern erleichtert. Die Chlornitrobenzole liefern unter diesen Umständen Anilinchlorhydrat. — Die Reduktion der aromatischen Bromderivate verläuft in analoger Weise, aber etwas weniger leicht, als die der Chlorderivate. Bei den Jodderivaten geht die Reduktion weit schwieriger vor sich. Leitet man Jodbenzoldämpfe mit übersehüssigem H über 270° h. Ni, so bildet sich nur etwas Bzl. und Diphenyl, aber keine HJ, und die Rk. hört bald völlig auf, weil das NiJ_2 unter diesen Bedingungen nicht reduziert wird. Dies geschieht jedoch, wenn man mit dem Zuleiten des Jodbenzols aufhört und reinen H einwirken läſst. Die Reduktion des Jodbenzols könnte also praktisch durchgeführt werden, wenn man abwechselnd ein Gemisch von Jodbenzol mit H und reinen H über 270° h. Ni leiten würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 245—48. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Direkte Reduktion der aromatischen Halogenderivate durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff.* Auf die vorstehende Arbeit Bezug nehmend, erinnert Vf. an seine im Jahre 1868 mit HJ ausgeführten Verss., an die Vorsichtsmaſsregeln, welche bei der Anwendung dieses Reduktionsmittels zu beobachten sind, und an den Widerstand, welchen die zugesetzten Hilfsmittel, wie roter P, Jodphosphor u. Jodphosphonium, infolge der B. von Gleichgewichtszuständen und eigenartigen Phosphorverbb. einer vollkommenen Reduktion entgegensetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 248—49. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

Charles Lauth, *Über die Oxydation des o-Nitrotoluols.* Die gewünschte Oxydation des o-Nitrotoluols zu *o-Nitrobenzaldehyd* lieſs sich nur durch saure Oxydationsmittel und durch Ozon, und auch in diesen Fällen nur in geringer Ausbeute erzielen. Auf Zusatz von 15 g $K_2Cr_2O_7$ zu einem Gemisch von 10 g o-Nitrotoluol, 83 ccm konz. H_2SO_4 und 17 ccm W. bei 10—15° entstanden 6—8% des Aldehyds, bei Anwendung von 10 g o-Nitrotoluol, 50 g $K_2Cr_2O_7$, 200 ccm H_2SO_4 und 200 ccm W. 8 g *o-Nitrobenzoesäure*. HNO_3 von weniger als 25° Bé. reagierte überhaupt nicht, eine S. von 25—30° Bé. lieferte in der Siedehitze o-Nitrobenzoesäure, aber keinen Aldehyd. Beim Erhitzen mit einer S. von 36° Bé. im Rohr auf 150° entstand o-Nitrobenzoesäure und etwas Nitrokresol, beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit H_2SO_4 u. KNO_3 auf 110° *Dinitrotoluol-1,2,4*. Beim Einleiten von N_2O_3 in auf 150—200° erhitztes o-Nitrotoluol erhielt Vf. zunächst etwas o-Nitrobenzaldehyd, der aber bei weiterer Einw. des N_2O_3 in die korrespondierende S. überging. NO_2 lieferte beim Einleiten in sd. Nitrotoluol sofort o-Nitrobenzoesäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 133—34. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Hans Euler, *Über Lösungen von Ammoniak und Aminsalzen.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3400; C. **1903**. II. 1161.) Frühere Veröffentlichungen über diesen Gegenstand behandelten chemisches Gleichgewicht, Löslichkeit, Leitfähigkeit und elektromotorisches Verhalten obiger Verbb. Vf. will nun der Frage nach ihrer Konstitution näher treten unter besonderer Berücksichtigung der heutigen Valenzlehre. Zu diesem Zwecke sollen Lagg. von *Anilin*, Salzen desselben, NH_3 und Ammoniumsalzen untersucht werden. Nach dem Vf. lösen sich bei 22° 3,61 g Anilin in 100 g W. Anschlieſsend sind Löslichkeitserniedrigungen durch $^1/_1$-n. KCl, 0,5-n. KCl, $^1/_4$-n. NaOH, KOH etc. untersucht worden. Die beobachteten Erniedrigungen beruhen auf der physikalischen Wirkung des Aussalzens, für welche Vf. eine Parallelität für verschiedene Stoffe früher nachgewiesen hat. Bei NH_3 wird diese Wirkung durch Komplexb. entstellt. Ganz abweichend erscheint, daſs

durch Anilinsalze die Lsg. dieser Base stark vermehrt wird, dafs bei der Konz. von $^{23}/_{100}$ ccm an HNO_3 oder HCl-Salz die Löslichkeit des Anilins auf ca. das 6fache steigt. Temperatureinfluſs ist hierbei deutlich sichtbar, die Löslichkeitserhöhung beträgt mit 0,5-n. Anilinchlorhydrat zwischen 18—24° 1,2% pro Grad. In verd. Lsg. macht sich Komplexb. nicht bemerkbar. Gefrierpunkt einer $^1/_1$-n. Lsg. von $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ wird durch 0,28-n. an $C_6H_5NH_2$ um 0,36° erniedrigt. Im Schluſs weist Vf. auf seine frühere Auffassung des NH_3 als amphoteren Elektrolyten hin u. formuliert die Verb. $N(H)_4{<}^{+}_{-}(NH_3) \cdot NO_3$ analog mit $N(H_3Ag){<}^{+}_{-}(NH_3) \cdot NO_3$. (Arkiv för Kemi 1. 133—42. [11/11. 1903.] Stockholms Högskola.) MEUSSER.

Charles Watson Moore, *Die Bildung von Phloroglucin durch Einwirkung von Malonsäureester auf sein Natriumderivat.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 163.) *Triacetylphloroglucindicarbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_{10}$, farblose Kristalle aus A., schm. bei 96°. — Aufser nach der BAEYERschen Methode kann *Phloroglucindicarbonsäureäthylester* auch durch Erhitzen von α-Malonsäureester mit Malonester in alkoh. Lsg. auf 105—108° erhalten werden. (J. Chem. Soc. London 85. 165—68. 31/1. Manchester. OWENS College.) HENLE.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Azoverbindungen. Reduktion der Nitrobenzacetale und Nitrobenzoesäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 370; 137. 521; C. 1903. I. 635; II. 1060.) Vf. hat im weiteren Verlauf seiner Unterss. über die Azokörper die drei Nitrobenzacetale und die o- u. p-Nitrobenzoesäure ebenfalls der Reduktion durch Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lsg. unterworfen. — o-Nitrobenzacetal: Als Hauptprod. entstand das *o-Azobenzacetal*, $(OCH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$, F. 144°, in einer Ausbeute von 63%. F. des *o-Hydrazobenzacetals* 115°. Die übrigen Reaktionsprodd. waren ein basisches Aldehyd von bis jetzt unbekannter Konstitution (15%), *Anthranilsäure* (5%) und der bereits bei der Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols aufgefundene *Körper* $C_{14}H_8O_2N_2$. — m-Nitrobenzacetal: Die Ausbeute an *m-Azobenzacetal*, F. 86°, betrug 92%. Weitere Prodd. waren nicht zu fassen. *m-Azobenzaldehyd*, F. 150°. — p-Nitrobenzacetal: Es entstanden 83% *p-Azobenzacetal* u. ein gelbes Harz. — o-Nitrobenzoesäure: Erhalten wurden 62% *o-Azobenzoesäure* u. 10% *Anthranilsäure*. — p-Nitrobenzoesäure: Neben der *p-Azobenzoesäure* entstanden keine merklichen Mengen von p-Aminobenzoesäure. — Aus dem vorstehenden folgt, dafs nur die o-Substitutionsprodd. Aminoderivate in wägbarer Menge liefern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 289—91. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

Franz von Hemmelmayr, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure und einige Derivate der letzteren.* Nitroderivate von Dioxybenzoesäuren waren bisher nur bei der Protokatechusäure und α-Resorcylsäure, bezw. deren Äthersäuren bekannt. Läfst man Salpetersäure bestimmter Konzentration auf β-Resorcylsäure einwirken, so entstehen Mononitro-β-resorcylsäure und Styphninsäure, während durch rauchende oder verd., h. HNO_3 andere, nicht näher untersuchte Verbb. gebildet werden. Mononitro-β-resorcylsäure ist eine dreibasische S., von deren Salzen nur die primären und sekundären beständig sind. Weder PERKIN (J. Chem. Soc. London 67. 990; C. 95. II. 925) noch GREGOR (Monatshefte f. Chemie 16. 881; C. 96. I. 103) ist es gelungen, sowohl den Carboxyl- als auch die beiden Hydroxylwasserstoffatome zu methylieren, bezw. zu äthylieren. Obgleich nun bei der Mononitro-β-resorcylsäure die Nitrogruppe den sauren Charakter der Hydroxylgruppen verstärken mufste, war die Methylierung noch unvollkommener wie bei der β-Resorcylsäure u. es entstand nur wenig Methylester neben viel unveränderter

Nitrosäure. Leichter gelang die Acetylierung (obgleich auch hierbei nur eine Hydroxylgruppe acetyliert wurde), während eigentlich das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre, da Nitro-β-resorcylsäure eine starke S. ist. Um die Konstitution der Nitrosäure aufzuklären, wurde zunächst die Reduktion zur Amino-β-resorcylsäure vorgenomen, die sich mittels KNO_2 und HCl diazotieren läfst.

Experimenteller Teil. Erwärmt man β-Resorcylsäure mit HNO_3 (D. 1,4), so tritt stürmische Entw. nitroser Dämpfe auf, und nach Zusatz von W. scheidet sich *Mononitrodioxybenzoesäure* (*Mononitro-β-resorcylsäure*) aus; strohgelbe Blättchen oder hellgelb gefärbte Nadeln, F. 215° (aus W.), kristallwasserhaltig. Aus der Mutterlauge resultierte (neben wenig in W. wl. Substanz) *Styphninsäure*, F. 175°; Ag-Salz aus viel h. W. baumförmig verzweigte, goldgelbe Kristallbüschel, aus konz. Lsgg. Gemisch braunroter Nadeln mit goldgelben Büscheln. Die Rk., bei der sich stets nicht untersuchte Nebenprodd. bildeten, läfst sich ohne Wärmezufuhr durch Zusatz von etwas rauchender HNO_3 einleiten. — Salze der Mononitro-β-resorcylsäure: Sekundäres Na-Salz, $C_7O_6NH_2Na_2$, orangerotes Kristallpulver, sll. in W., unl. in A. — Tertiäres Na-Salz, $C_7O_6NH_2Na_3$, braunrote Kristalle, sll. in W. — K-Salze lagen nicht rein vor und scheinen sich durch CO_2 der Luft zu zersetzen — von den Ammoniumsalzen wurden das primäre (gelbe Nadeln) und sekundäre Salz erhalten. — Primäres Ba-Salz, $(C_7O_6NH_4)_2Ba + 3H_2O$, gelbe Nadeln, zl. in h., wl. in k. W. — Sekundäres Ba-Salz, $(C_7O_6NH_3)_2Ba_2 + 10H_2O$, rot, bezw. orange gefärbte, prismatische Kristalle, wl. in h., unl. in k. W. — Primäres Ag-Salz, $C_7O_6NH_4 \cdot Ag$, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, zl. in h. W. — Sekundäres Ag-Salz, $C_7O_6NH_3 \cdot Ag_2$, orangefarbener, amorpher Nd., swl. in W. — *Mononitro-β-resorcylsäuremethylester*, farblose, glänzende Blättchen, F. 167°, wl. in k., ll. in h. Methyl- und Äthylalkohol, swl. in h., fast unl. in k. W., l. in NH_3 mit orangegelber Farbe. — Bei der Einw. von Methyljodid auf das tertiäre Na-Salz der Nitro-β-resorcylsäure konnte trotz mannigfacher Verss. aufser unveränderter Nitrosäure nur der Methylester isoliert werden. Analog gestalteten sich Verss. der Einw. von Methyljodid auf das sekundäre Ba-Salz der Nitrosäure bei Ggw. von Methylalkohol, fehlt letzterer, so tritt keinerlei Rk. ein.

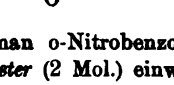
Kocht man Nitroresorcylsäure mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von wasserfreiem Natriumacetat am Rückflufskühler und versetzt den in W. gel. Rückstand mit HCl, so erhält man die durch W. leicht zersetzliche *Monoacetylnitroresorcylsäure* u. zwar in 2 Fraktionen, von denen die vom F. 150° reiner ist als die vom schärferen F. 156—157°, die noch unveränderte Nitrosäure enthielt. Verss. einer vollständigen Acetylierung schlugen fehl. — Bei Reduktion der Nitroresorcylsäure mit Sn u. HCl bildet sich das Chlorhydrat der *Amino-β-resorcylsäure* (blaugrüne Kristalle, F. 212 bis 213°), das beim Kochen mit W. die freie Aminosäure liefert; Prismen, F. 193°, swl. in Eg. und h. W., unl. in k. W., A., Ä. u. Bzl., ll. in KOH u. HNO_3. Sulfat $(C_7H_7NO_4)_2H_2SO_4$, weiche, nadelförmige Kristalle, F. 226°, durch W. leicht zers. — Um das beim Schmelzen der Aminoresorcylsäure entstehende Zersetzungsprodukt kennen zu lernen, wurde eine gröfsere Menge der ersteren auf ca. 190° erhitzt. Das Reaktionsprod. war dunkelblau, fast schwarz mit kupferrotem Schimmer; l. in A. mit schöner blauer Farbe, h. wss. Lsg. purpurrot, l. in Alkalien mit tiefblauer Farbe, die auf Zusatz von HCl in rot übergeht. Ein praktische Bedeutung besitzt dieser, noch näher zu untersuchender Farbstoff nicht. — Beim Diazotieren der Amino-β-resorcylsäure resultiert ein leicht sich zers. rotes, kristallinisches Pulver, das wahrscheinlich *Diazo-β-resorcylsäure* ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Monatshefte f. Chemie **25**. 21—45. 30/1. 1904. [22/10.* 1903.] Graz. Chem. Lab. der Landesoberrealschule.) VOLLAND.

William Henry Perkin jun. und **Emanuel Schiess**, *Derivate der β-Resorcyl-*

säure und der Protokatechusäure. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 580.) *Dimethyl-β-resorcylsäuremethylester* hat Kp. 294—296°. — *Dimethyl-β-resorcylsäureäthylester*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO_2C_2H_5$, wird durch Esterifizieren von Dimethyl-β-resorcylsäure mittels A. und H_2SO_4 erhalten. — *2,4-Dimethoxybenzoylacetophenon*, Platten aus A., ist ll. in Bzl., Ä., weniger l. in A., PAe. — *2,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$, kristallisiert aus PAe. in Nadeln vom F. 61°, Kp_{12}. 208—212°, und ist ll. in A., Ä., wl. in PAe. — *3,4-Dimethoxyzimtsäure*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, in W. swl. Nadeln (aus Essigsäure) vom F. 180°, wurde aus 3,4-Dimethoxybenzaldehyd durch Erhitzen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid dargestellt. — *3,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester* ist ll. in A., Bzl., wl. in PAe. — *3,4-Dimethoxyphenyl-α,β-dibrompropionsäureäthylester* kristallisiert aus PAe. in farblosen Nadeln vom F. 110—111° und ist ll. in A., Ä., h. PAe., wl. in k. PAe. — *3,4-Dimethoxyphenylpropiolsäure*, farblose Nadeln aus Bzl., schm. unter Zers. bei 149° und ist ll. in A., swl. in h. W., fast unl. in k. W. (J. Chem. Soc. London **85**. 159—65. 31/1. Manchester. Owens College.) Henle.

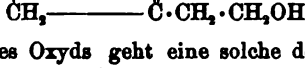
Paul Thibault, *Über das Wismutphtalat und -mellat und über das pyrophorische Wismut.* Von den drei Phtalsäuren reagiert nur die o-Phtalsäure auf das wasserfreie Wismutoxyd, während das wasserhaltige Oxyd von keiner der drei SS. angegriffen wird. Zur Darst. des Wismutphtalats, $[C_6H_4(COO)_2]_3Bi_2 + {}^1/_2Bi_2O_3$, kocht man das wasserfreie Oxyd mit einem Überschuſs von Phtalsäure in Ggw. von W. 10—12 Stdn. lang, bis die gelben Nadeln des Oxyds u. Mkr. nicht mehr sichtbar sind, u. wäscht das Prod. mit A., besser mit Ä.-A. aus. Weiſses, aus mkr. Nadeln bestehendes Pulver, zers. sich bei 300° noch nicht, wird durch W., Mineralsäuren und Alkalien zerlegt, unl. in den organischen Lösungsmitteln. — Mellithsäure reagiert in mäſsig konz. wss. Lsg. in der Siedehitze sehr rasch auf das wasserhaltige und wasserfreie Wismutoxyd; man wäscht nach beendigter Rk. mit W. oder A. und trocknet bei 110°. Weiſses, aus mkr. Nadeln bestehendes Pulver von der Zus. $C_6(COO)_6Bi_2$, beständig bei 210°, D^{20}. 4,04, indifferent gegen sd. W. und A., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, einschlieſslich sd. Eg., wird durch Mineralsäuren u. Alkalien zers. Beim Erhitzen des Mellats im Vakuum im Rohr auf über 350° entsteht CO_2, pyrophorisches Wismut u. Kohle. Eine Sublimation von Pyromellithsäure wurde in keinem Fall beobachtet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 135—37. 5/2. Paris. Lab. f. pharm. Chem. d. Pharmazieschule.) Düsterbehn.

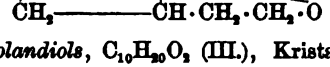
Edward Rushton Needham u. **William Henry Perkin jun.**, *o-Nitrobenzoylessigsäure.* Wie Baeyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1742) gezeigt hat, wird o-Nitrophenylpropiolsäureäthylester, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2C_2H_5$, durch Behandlung mit H_2SO_4 in Isatogensäureäthylester (Formel nebenstehend) übergeführt. Um festzustellen, ob diese merkwürdige Umwandlung auf einer intermediären B. von o-Nitrobenzoylessigsäureäthylester, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, beruht, wurde letztgenannter Ester synthetisch dargestellt. — Läſst man o-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) in alkoh. Lsg. auf *Natriumacetessigsäureäthylester* (2 Mol.) einwirken, so entsteht die Na-Verb. des *o-Nitrobenzoylacetessigsäureäthylesters*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$; zers. man dieselbe mittels verd. HCl, so erhält man den, übrigens schon von Gevekoht (Liebigs Ann. **221**. 323) beschriebenen freien Ester in Form eines braunroten, in KOH l. Öls, welches mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. eine rotviolette Färbung liefert. Digeriert man die Na-Verb. mit wss. NH_4Cl und NH_3, so wird die Acetylgruppe eliminiert, und es resultiert *o-Nitrobenzoylessigsäureäthylester*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, hellbraunes, in verd. KOH ll., bei —10° zu einem durchsichtigen Harz erstarrendes Öl, das mit $FeCl_3$ in



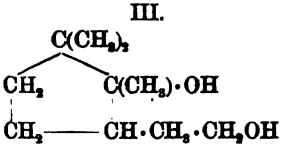
alkoh. Lsg. eine orangerote Färbung liefert. — K-Verb., $K \cdot C_{11}H_{10}O_5N$, gelbe, krystallinische M., ll. in W. — Cu-Verb., $Cu(C_{11}H_{10}O_5N)_2$, grünes Pulver oder violette Kristalle aus sd. Toluol, explodiert beim Erhitzen. — Unterwirft man den o-Nitrobenzoylessigsäureäthylester der Einw. von konz. H_2SO_4, so entsteht kein Isatogenderivat, sondern es erfolgt lediglich Hydrolyse, und man erhält *o-Nitrobenzoylessigsäure*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, farblose Nadeln aus W., F. 117—120° unter Zers., ll. in A., zl. in w. Bzl., fast unl. in k. PAe.; beim Kochen mit W. liefert diese S. CO_2 und o-Nitroacetophenon. — Die Frage, in welcher Weise die Umlagerung des o-Nitrophenylpropiolsäureesters in Isatogenester zu stande kommt, ist demnach noch als ungelöst zu betrachten. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 10. 30/1. [20/1.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 148—55. 31/1. Manchester. The OWENs College.) HENLE.

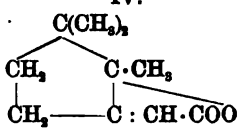
A. Béhal, *Über ein Isomeres des Borneols, den Kampfolenalkohol und einige Kampfolenderivate.* Dieser *Kampfolenalkohol*, das *β-Kampfolenol-1* (I.), wurde nach dem Verf. von BOUVEAULT und BLAISE durch Reduktion von i-Kampfolensäureäthylester mittels Na (etwas mehr als 2 Atome) und absol. A. in einer Ausbeute von 50% erhalten. Schwach nach Kampfer riechende Fl., Kp_{760}. 215—216°, D^0. 0,9231, D^{20}. 0,9096, $n_D^{20} = 1,47101$. — *Formiat*, Kp. 215—216°, D^0. 0,9800, D^{20}. 0,9718, $n_D^{20} = 1,45742$. — *Acetat*, Kp. 228—229°, D^0. 0,9518, D^{22}. 0,9355; $n_D^{22} = 1,45562$. — *Butyrat*, Kp. 252—254°, D^0. 0,9660, D^{20}. 0,9581. Durch längeres Kochen mit 6%ig. H_2SO_4 geht der neue A. in *Kampfolenyloxyd* (*Kampfolanoxyd*), $C_{10}H_{18}O$ (II.), Kp_{760}. 180—182°, D^0. 0,9303, D^{19}. 0,9173, $n_D^{19} = 1,46071$, über. Der

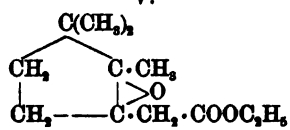
I. 

II. 

B. dieses Oxyds geht eine solche des *β-Kampfolandiols*, $C_{10}H_{20}O_2$ (III.), Kristalle, F. 145°, wl. in PAe., l. in A., Bzl., welches durch Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 sogleich in das Oxyd übergeht, voraus. Dieses Glykol wird außer durch Reduktion des *i-Kampfolenolaktons* auch durch Reduktion des *Dehydrokampfolenolaktons* (IV. und *Ketokampfolansäureäthylesters* (V.) erhalten, woraus folgt, daß bei der B. der

III. 

IV. 

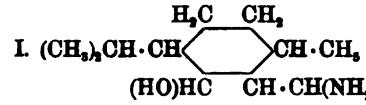
V. 

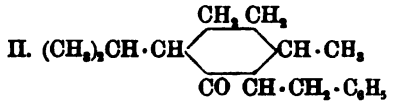
beiden letzteren Verbb. eine molekulare Umlagerung nicht eintritt und ihnen die oben angegebenen Konstitutionsformeln zukommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 280—82. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler, *Über Menthon, Kampferphoron und Pinophoron.* Analog wie Tanaceton (S. 455) gibt Menthon, in alkalischer Lsg. mit Benzaldehyd behandelt, *Benzylidenmenthon*, Kp_{15}. 193°, D. 1,0145, $n_D = 1,549$; bildet beim Kochen (1/2 Stde.) mit Hydroxylaminchlorhydrat und $NaHCO_3$ ein *Hydroxylaminanlagerungsprod.*, $C_{17}H_{25}O_2N$, F. 162°, l. in SS., ausfällbar durch Alkalien. Bei der Reduktion mit Na und A. geht das Anlagerungsprod. in *Dihydrobenzylidenmentholamin* (*α-Aminobenzylmenthol*), $C_{17}H_{17}O_2N$ = Formel I., Kp_{15} 202—206°, D^{20}. 1,013, $n_D = 1,5255$, über. Das durch Einw. von Hydroxylamin auf Benzylidenmenthon entstandene Prod. kann demnach kein Oxim gewesen sein.

Bei der Reduktion von Benzylidenmenthon mit Na und A. wurde *Dihydrobenzylidenmenthol* (*Benzylmenthol*), $C_{17}H_{26}O$, erhalten, Kp_9. 179—180°, D^{20}. 0,9904,

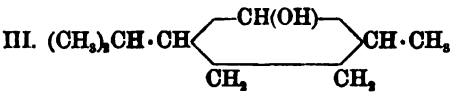
n_D = 1,5255, welches in Eg.-Lsg. mit CrO_3 oxydiert *Dihydrobenzylidenmenthon* (*Benzylmenthon*), $C_{17}H_{24}O$ = Formel II., Kp_{16}. 175—178°, D^{20}. 0,981, n_D = 1,515,

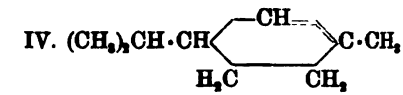




gab. Mit diesem Keton liefs sich weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon darstellen.

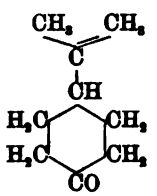
Gemeinsam mit **W. Schoeller** (Inaug.-Dissert. Greifswald 1902) hat Vf. weitere Unterss. über die *Konstitution des Kampferphorons* angestellt, bei welcher Verbb. erhalten wurden, welche vielleicht mit den von WALLACH aus Pulegon erhaltenen Derivaten (LIEBIGs Ann. **327**. 125; C. **1903**. I. 1412) identisch sind. Bei der Reduktion von *Kampferphoron* mit Na und A. wird unter gleichzeitiger Reduktion der Ketogruppe und Anlagerung von 2 H an die Doppelbindung der *Dihydrokampforylalkohol*, $C_9H_{16}O$ = Formel III., erhalten, mentholartig riechendes Öl, Kp. 185—192°, D^{20}. 0,899, n_D = 1,4604. — *Phenylurethan*, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 82°. — *Acetat*, $C_9H_{17}O \cdot C_2H_3O$, Kp_{14}. 92—94°, D. 0,930, n_D = 1,432. Beim Erhitzen (5 Min.) mit 4 Tln. wasserfreier Oxalsäure geht der Dihydrokampforylalkohol in den *KW-stoff* C_9H_{14} (*Anhydrokampforylalkohol*), über, dem wahrscheinlich die Formel IV. zu-





kommt; Kp. 144—146°, n_D = 1,4478, D^{20}. 0,801, addiert 2 Atome Br unter B. eines öligen Dibromids. Mit Chromsäure in Eg.-Lsg oxydiert, gibt der Dihydrokampforylalkohol das *Dihydrokampferphoron*, $C_9H_{16}O$, Öl, Kp. 184—185°, D. 0,887, n_D = 1,4389. — *Semicarbazon*, F. 196—197°. — *Oxim*, F. 79°; bildet sich nur bei sorgfältigem Ausschluss von Mineralsäuren, sonst findet Umlagerung in ein isomeres Piperidon statt (vgl. WALLACH, LIEBIGs Ann. **312**. 173; C. **1900**. II. 631). Bei der Oxydation des Dihydrokampferphorons mit Permanganat entstehen 2 Ketonsäuren, die durch die Semicarbazone getrennt werden können. Die eine *Ketonsäure*, $C_9H_{16}O_3$, Kp_{14}. 156—168°, D. 1,0214, n_D = 1,4488 hat, da sie bei der weiteren Oxydation α-Methylglutarsäure liefert, die Formel $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)COOH$. — Das *Oxim* derselben schm. bei 75°; das *Semicarbazon* bei 167—168°. — Der zweiten *Ketonsäure*, $C_9H_{16}O_3$, Kp_{14}. 156°, kommt, da sie bei der Oxydation mit NaOBr α-Isopropylglutarsäure gibt, die Formel $(CH_3)_2CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ zu. — *Semicarbazon*, F. 140°.

Gemeinsam mit **Hoffmann** (Inaug.-Dissert. Greifswald 1902) hat Vf. die *Prodd. der trockenen Destillation des Ca-Salzes der Pinonsäure* untersucht. Erhalten wurde dabei Aceton, ein *KW-stoff* C_9H_{14}, Kp. 140, D^{20}. 0,8142, n_D = 1,4628 und als Hauptprod. das *Pinophoron*, $C_9H_{14}O$, Kp. 203—205°, D. 0,9284, n_D = 1,4805. — *Semicarbazon*, F. 157—158°. — Das *Oxim* dieses Ketons geht in Berührung mit Mineralsäuren in das *Piperidon*, $C_9H_{15}ON$, über, Kp_{14}. 136—140°, D. 0,9904, n_D = 1,5014. Letzteres gibt mit Alkaloidreagenzien Fällungen u. bei der Aufspaltung eine *Aminosäure*, $C_9H_{17}O_2N$, F. 204—206°. —

V. 

Bei der Reduktion des Pinophorons mit Na u. A. entsteht *Pinophorylalkohol*, $C_9H_{16}O$, Kp. ca. 203°, D^{20}. 0,921, n_D = 1,483. — Aus allen diesen Rkk. folgert Vf., dafs dem Pinophoron die Formel V. zukommen mufs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 234—41. 23/1. [11/1.*] Greifswald. Univ.-Lab.) HESSE.

A. F. Holleman, *Darstellung von Cyklohexanol* (vgl. SABATIER u. SENDERENS, S. 279, und BRUNEL, S. 453). Vf. hat Cyklohexanol, Kp. 160—161°, durch Überleiten eines Gemisches von Phenoldämpfen mit überschüssigem H über 140—160° h. reduziertes Ni in guter Ausbeute erhalten u. dasselbe durch Chromsäuregemisch bei niedriger Temperatur zu Ketohexamethylen oxydiert. (Königl. Akad. d. Wiss. zu Amsterdam **1903**. 201—3. 27/10. [26/9.*] 1903. Groningen. Lab. der Univ.; Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

Ottorino Angeluccì, *Über die Konstitution der Pernitrosoverbindungen.* (Vgl. Vf. und FRANCESCONI, Gaz. chim. ital. **31**. II. 302; C. **1901**. II. 1166.) Für die *Pernitrosoverbindungen* kommen folgende sechs Formeln in Betracht:

I. $:C:N\cdot O\cdot N:O$ II. $:C<\begin{matrix}N:O\\N:O\end{matrix}$ III. $:C:N\cdot NO_2$ IV. $:C<\begin{matrix}N\cdot N:O\\O\end{matrix}$

V. $:C<\begin{matrix}O\cdot N\\N\cdot O\end{matrix}$ VI. $:C<\begin{matrix}N\cdot O\\N\cdot O\end{matrix}$ VII. $\begin{matrix}R\cdot C:N\cdot O\\R\cdot C:N\cdot O\end{matrix}$

Von diesen bevorzugt ANGELI die letztere, Formel VI., weil nach ihm die Pernitrosoverbb. eine gewisse Analogie mit den Peroxyden der Glyoxime der Formel VII. zeigen. Nach Vf. ist aber diese Analogie durchaus nicht so weitgehend, diese beiden Arten der Verbb. zeigen vielmehr teilweise verschiedenes Verhalten. So bilden z. B. die Peroxyde des Glyoxims bei der Reduktion das Glyoxim zurück, die *Kampferpernitrosoverbindung* liefert dagegen in alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam ein O-freies, noch nicht näher untersuchtes Prod., F. 175—178°. Auch die Bildungsweisen der Peroxyde und Pernitrosoverbb. sind nicht entsprechende, wie ja auch die beiden Formelbilder VI. und VII. nicht ganz analog erscheinen. Mit Aminen reagieren die Pernitrosoverbb., ähnlich den Nitrosoverbb., nach dem Schema:

$$R:C:N_2O_2 + H_2:NR_1 = H_2O + N_2O + R:C:NR_1.$$

Nach dem ganzen Verhalten u. der Bildungsweise schreibt Vf. den Pernitrosoverbb. die Formeln als *Nitrosooxime*, $:C:N\cdot O\cdot N:O$, zu, nach denen sich alle bisher bekannten Rkk. erklären lassen. (Estr. aus l'Orosi **26**. 8 SS. Juli [Juli] 1903. Neapel. Univ.; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

William Henry Perkin jun. u. **Jocelyn Field Thorpe**, *α,α-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure, γ-Keto-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure und die Synthese des inaktiven α-Kampfolaktons, der inaktiven α-Kampfolytsäure und der β-Kampfolytsäure (Isolauronolsäure).* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 923.) Bei der Darst. des *β-Cyan-α,α-dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäureäthylesters*, $C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CN)(CO_2C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, aus Cyandimethylbernsteinsäureester und β-Jodpropionsäureester erhält man als Nebenprod. stets erhebliche Mengen *Akrylsäureäthylester*, $CH_2:CH\cdot CO_2C_2H_5$; dasselbe läfst sich indes mit Na-Cyanessigester zu dem bereits von BARTHE (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 1268; C. **94**. II. 79) beschriebenen *α-Cyanglutarsäureäthylester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, bezw. dessen Na-Derivat, kondensieren, u. dies liefert, in alkoh. Lsg. mit α-Bromisobuttersäureester digeriert, gleichfalls β-Cyan-α,α-dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäureester. — *α,α-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure*, $HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Prismen oder Blättchen aus Ä., ist ll. in W., zwl. in Ä.; ihr Triäthylester, $C_{15}H_{26}O_6$, ist ein farbloses Öl vom Kp_{40}. ca. 195°.

Beim Erhitzen unter vermindertem Druck (45 mm) verwandelt sich α,α-Dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure unter H_2O-Abspaltung in ein inneres Anhydrid von der Konstitution $(CH_3)_2C\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, vierseitige Platten aus h. Bzl.,

F. 98°, Kp. ca. 255°, wl. in k. W., l. in h. W. unter Rückbildung der S. — Unterwirft man den β-Cyan-α,α-dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäuretriäthylester bei gewöhnlicher Temperatur der Einw. von alkoh. Kali, so resultiert *β-Cyan-α,α-dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäure-δ-monoäthylester*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farbloses Öl, welches ein in W. sll., kristallinisches K-Salz von der Zus. $K_2 \cdot C_{12}H_{15}O_6N$ liefert und beim Erhitzen auf 150° unter CO_2-Entw. übergeht in *β-Cyan-α,α-dimethylbutan-α,δ-dicarbonsäure-δ-monoäthylester*, $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (?), zähes Öl, Kp_{50}. 245—250°.

γ-Keto-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure, $(CH_3)_2\overline{C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$, kristallisiert aus W. in farblosen Nadeln und ist ll. in A., Ä., h. W., wl. in PAe.; ihr Oxim, $C_8H_{13}O_3N$, kristallinische Krusten aus Ä., schm. bei ca. 195° u. ist auch in sd. W. nur wl.; das Semicarbazon, $C_9H_{15}O_3N_3$, ist ein sandiges, in W. swl. Pulver vom F. 217°; der Äthylester, $C_{10}H_{16}O_3$, ist ein farbloses Öl vom Kp_{100}. 170 bis 172°. — Durch Na-Amalgam wird γ-Keto-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure nicht angegriffen; behandelt man die S. aber in sd. alkoh. Lsg. mit Na, so erfolgt Reduktion, und es resultiert *trans-γ-Oxy-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure*, $(CH_3)_2\overline{C \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$, Prismen aus h. W., F. 100—101°, ll. in W., A., Ä. Beim Kochen mit verd. HCl oder H_2SO_4 u. bei der Dest. unter 40 mm Druck wird diese S. nicht verändert; durch CrO_3 wird sie zu γ-Keto-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure oxydiert; beim Erhitzen mit HBr liefert sie *γ-Brom-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure*, $(CH_3)_2\overline{C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$, farbloses Öl, welches beim Kochen mit Sodalsg. übergeht in *Dimethylcyklopentencarbonsäure*, $(CH_3)_2\overline{C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$, farbloses, beim Erkalten sich grünfärbendes Öl vom Kp_{760}. 236°.

Inaktives α-Kampfolakton (die früher, l. c., als Isokampfolakton bezeichnete Verb., Formel nebenstehend) ist ein blafsgelbes, pfefferminzartig riechendes Öl vom Kp_{50}. 155—157°, mit Wasserdampf leicht flüchtig, destilliert auch bei gewöhnlichem Druck fast unzers. und ist unl. in Sodalsg., ll. in w. verd. NaOH. Durch Behandlung mit h. Barytwasser wird es verwandelt in *inaktive γ-cis-Oxy-β,β,γ-trimethylpentamethylen-α-carbonsäure*, $(CH_3)_2\overline{C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$, zähes Öl, leicht löslich in verd. Sodalsg.; mit rauchender HBr-Säure reagiert α-Kampfolakton unter Bildung von *i-γ-Brom-β,β,γ-trimethylpentamethylen-α-carbonsäure*, $(CH_3)_2\overline{C \cdot C(CH_3)Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$, farblose, kristallinische M., die bei 105° erweicht und bei ca. 108° unter Zers. schm. Mit KCN scheint letztgenannte S. unter anderen Produkten *i-Kampfersäure*, $(CH_3)_2\overline{C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$, zu liefern; beim Erhitzen mit Sodalsg. geht sie in *inaktive α-Kampfolytsäure* über. Der Methylester dieser S., $C_{10}H_{16}O_2$, sd. bei 200°. (J. Chem. Soc. London **85**. 128 bis 148. 31/1. Manchester. Owens College.) Henle.

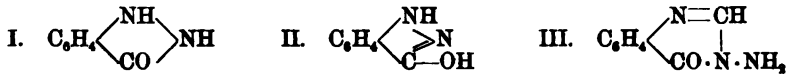
John Cannell Cain, *Halogenderivate des Diphenyls und Dioxydiphenyls*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 376.) *3,3'-Dichlordiphenyl*, weifse Nadeln aus verd. A., wurde durch Kochen von diazotiertem 3,3'-Dichlorbenzidin mit A. erhalten und ist ll. in A., Ä. — *3,4,3',4'-Tetrachlordiphenyl*, weifse Nadeln aus Eg., wird gewonnen durch Behandeln von diazotiertem 3,3'-Dichlorbenzidin mit Cu und HCl; es ist ll. in A., Ä. — *4,4'-Dibrom-3,3'-dichlordiphenyl*, weifse Nadeln aus Eg., l. in organischen Lösungsmitteln, entsteht aus diazotiertem 3,3'-Dichlorbenzidin bei Einw. von Cu und KBr. — *4,4'-Dijod-3,3'-dichlordiphenyl*, blafsgelbe Nadeln aus Eg., wird aus diazotiertem 3,3'-Dichlorbenzidin bei Zusatz von KJ gebildet; es ist

ll. in organischen Lösungsmitteln. — *4,4'-Dicyan-3,3'-dichlordiphenyl*, weifse Nadeln aus A., entsteht aus dem Dichlorbenzidindiazoniumsalz bei Einw. einer sd. Lsg. von Cu-Cyanür u. liefert bei der Verseifung mit verd. NaOH *3,3'-Dichlordiphenyl-4,4'-dicarbonsäure*, Nadeln aus A., wl. in W., leichter l. in A., Ä. — *3,3'-Dichlor-4,4'-dioxydiphenyl*, $C_6H_3Cl(OH)\cdot C_6H_3Cl(OH)$, wird erhalten, wenn in *4,4'-Dioxydiphenyl* in Eisessiglsg. die berechnete Menge Cl eingeleitet wird; in derselben Weise lassen sich gewinnen *3-Chlor-4,4'-dioxydiphenyl*, weifse Nadeln aus verd. Essigsäure, l. in A., Ä., *3,3',5(?)-Trichlor-4,4'-dioxydiphenyl*, weifse Nadeln aus verd. Essigsäure, l. in A., Ä., und das von MAGATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 224) beschriebene *3,3',5,5'-Tetrachlor-4,4'-dioxydiphenyl*. (J. Chem. Soc. London **85**. 7—11. 31/1. Bury, Lancashire. Municipal Technical School.) HENLE.

E. Billows, *Über die optischen Eigenschaften des Acenaphtens*, $C_{10}H_6(H_2C\cdot CH_2)$. Entgegen der früheren Angabe (siehe C. **1903**. II. 44) herrscht positive Doppelbrechung. (Z. f. Kristall. **38**. 505.) ETZOLD.

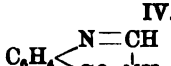
Arthur George Perkin und **Samuel Phipps**, *Notizen über einige natürliche Farbstoffe*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 380.) *Fukugetin*, $C_{17}H_{12}O_6$, der aus dem japanischen Farbstoff „Fukugi" isolierte Farbstoff, kristallisiert aus CH_3OH in wasserfreien Nadeln, aus verd. A. aber mit $1^1/_2$ Mol. H_2O; er ist ll. in h. A. und liefert mit Br in Eisessiglsg. *Dibromfukugetin*, $C_{17}H_{10}O_6Br_2$, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 280°, ll. in h. A., weniger l. in Eg. — *Morintetraäthyläther* kristallisiert aus CH_3OH in gelben Nadeln und ist wl. in k. CH_3OH; sein Acetylderivat kristallisiert aus CH_3OH in farblosen Nadeln und ist ll. in h. A. — *Tetrabrommyricetinäthyläther*, farblose Nadeln aus verd. A., wird bei 110° rot, sintert bei 132° und schm. unter Zers. bei 146°; er ist ll. in A. — *Benzoylcurcumin*, citronengelbe Nadeln aus A. + Bzl., hat die Zus. $C_{21}H_{17}O_6(C_7H_5O)_3$. (J. Chem. Soc. London **85**. 56—64. 31/1. Leeds. Yorkshire College. Clothworkers' Research Lab.) HENLE.

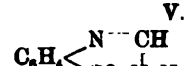
C. Thode, *o-Aminobenzhydrazid und Abkömmlinge desselben*. Versetzt man die nach dem ERDMANNschen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2159; C. **99**. II. 665) erhaltene *Isatosäure* mit absol. A. und 50%ig. Hydrazinhydratlsg., so erfolgt lebhafte Rk. unter Entw. von CO_2 und *o-Aminobenzhydrazid*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, scheidet sich aus; monokline Prismen (aus absol. A.), kurze Nadeln (aus Chlf.), F. 123°; ll. in h. A. und W., zl. in Bzl. und Ä. Diese Verb. läfst sich auch, jedoch weniger vorteilhaft, durch Erhitzen von Anthranilsäureester u. Hydrazinhydrat auf 150° gewinnen. — Salzsaures Salz, kristallinisch. — Erhitzt man o-Aminobenzhydrazid auf 200° oder kocht eine mit W. verd. alkoh. Lsg. desselben längere Zeit, so entsteht unter NH_2-Entw. *Benzoisopyrazolon* (I.), Prismen, F. 206° (aus A.); Cu-Doppelsalz, grüne Nädelchen. Vf. nimmt an, dafs das von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 681) durch Erhitzen von o-Hydrazidobenzoesäure erhaltene Anhydrid nicht die von FISCHER angegebene analoge Formulierung I. besitzt, sondern der Konstitution II. entspricht. — Gibt man zu einer alkoh. o-Aminobenzhydr-



azidlsg. Benzaldehyd, so erfolgt Kondensation unter B. von *Benzal-o-aminobenzhydrazid*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N{=}CH\cdot C_6H_5$, fast farblose Nädelchen, F. 195°; sll. in w. A. und Bzl., zl. in W. und Lg. — Wird die Benzalverb. mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so bildet sich *Acetylbenzal-o-aminobenzhydrazid*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot NH\cdot N{=}CH\cdot C_6H_5$, prismatische Tafeln, F. 180° unter Zers., wl. in A. und Eg., unl.

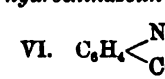
in Ä. und W. — o-Aminobenzhydrazid löst sich in überschüssigem Aceton unter B. von *Diacetonylaminobenshydrazid*, $(CH_3)_2C{=}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N{=}C(CH_3)_2$, Prismen, F. 224°; ll. in A. und Bzl., wl. in Aceton. — Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Acetophenon und o-Aminobenzhydrazid in alkoh. Lsg. bis zum Sieden, so resultiert *Acetophenon-o-aminobenshydrazid*, $NH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N{=}C(CH_3)(C_6H_5)$, prismatische Platten, F. 165°; zl. in sd. A. und Bzl., wl. in Ä., swl. in W. — *Benzophenon-o-aminobenshydrazid*, $NH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N{=}C(C_6H_5)_2$, entsteht durch direktes Erhitzen der beiden Verbb. auf 180°; Nadeln, F. 157°; ll. in Aceton, h. A. u. Bzl., wl. in Ä., fast unl. in W. — Hydrazid, mit der äquimolekularen Menge Ameisensäure zum Sieden erhitzt, gibt *Methenyl-o-aminobenshydrazid = Keto-2-aminodihydrochinazolin* (III.), schwach gefärbte, prismatische Nadeln, F. 204°; ll. in h. absol. A., wl. in Eg., Ä. und W., besitzt schwach reduzierende Eigenschaften. Um die freie, an N gebundene Aminogruppe im Molekül der Verb. nachzuweisen, wurde eine Kondensation mit Benzaldehyd versucht, wobei die *Verb.* $C_{15}H_{12}ON_2$ (IV.) entstand; Blättchen, F. 129°, ll. in h. A., wl. in W. und Bzl., mit verd. SS. Abspaltung von Benzaldehyd.

IV. 

V. 

VII.

Werden äquimolekulare Mengen von Salicylaldehyd u. Methenylverb. auf 250° erhitzt, so bildet sich *Verb.* $C_{15}H_{11}O_2N_2$ (V.), lange, feine Nadeln, F. 205°, ll. in A., wl. in W., Ä., Bzl. und Lg. — Das nach E. VON MEYER u. BELLMANN (J. f. pr. Chem. [2] **33**. 21) dargestellte o-Aminobenzphenylhydrazid gab, in alkoh. Lsg. bei 60° mit wasserfreier Ameisensäure zusammengebracht, *1-Keto-2-phenylaminodihydrochinazolin* (VI.), Prismen, F. 140°; ll. in Bzl. (auf Zusatz von Lg. weifse Blättchen desselben F.), wl. in W. und Ä. — Um das o-Aminobenzazid zu erhalten, wurde das salzsaure Salz des Hydrazids in wss. oder essigsaurer Lsg. bei ca. 5° mit $NaNO_2$ behandelt. Jedoch schied sich statt dessen die von WEDDIGE (cf. J. f. pr. Chem. [2] **35**. 262; C. **87**. 532) als *Benzazimid* bezeichnete Verbindung $C_7H_5ON_3$ (VII.) aus; zersetzliche Kristalle, wl. in W. und Bzl. — Durch Einw. von salpetriger S. auf das Phenylhydrazid bei 0° entsteht wahrscheinlich das *Nitrosoderivat* des *o-Aminobenzphenylhydrazids*, $NH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N(NO)C_6H_5$, amorph, nicht völlig zu reinigen, F. 78°, verpufft beim schnellen Erhitzen. Diese Verb. wird durch h. A. leicht zers. unter Entw. von N und B. einer *Verb.* $C_{13}H_{12}ON_2$ (F. 206°), die mit Benzoylphenylhydrazin nicht identisch ist. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 92—104. 28/1. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) VOLLAND.

VI. 

R. Fosse, *Neue Dinaphtopyranphenole.* (Forts. von S. 103.) *o-Kresyldinaphtopyran*, $(OH)(CH_3)C_6H_3{\cdot}CH{<}(C_{10}H_6)_2{>}O$, schwach rosafarbene Kristalle, F. 232—233°, unl. in wss., l. in alkoh. Alkalilsgg. *Acetat*, F. 240°, unl. in k. alkoh. Kalilauge. — *m-Kresyldinaphtopyran*, F. 215°, l. in Bzl. und alkoh. Alkalilauge, unl. in wss. Alkalilauge, bildet mit je 1 Mol. A., Aceton und Eg. kristallinische Molekularverbb., die sich bei 110° zers. — *p-Kresyldinaphtopyran*, F 249—250°, unl. in wss., l. in alkoh. Alkalilsgg. *Acetat*, F. 232—233°. *Äthyläther*, F. 240—241°, unl. in k. alkoh. Kalilauge. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 282—84. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

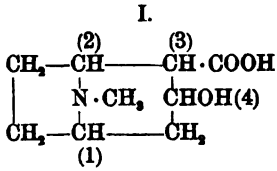
W. Oechsner de Coninck, *Über die Goldsalze der Pyridinbasen.* Vor kurzem (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1557; C. **1903**. II. 384) hat FRANÇOIS zwei Pyridingoldsalze von der Zus. $C_5H_5N{\cdot}AuCl_3$ und $(C_5H_5N)_2AuCl_3$ als neu beschrieben. Demgegenüber ist festzustellen, dafs Vf. analog und ähnlich konstituierte Pyridin-

goldsalze bereits im Jahre 1880 (Bull. Soc. Chim. Paris **34**. 195. 634) beschrieben hat. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 1082—83. 10/2. 1904. [5/12.* 1903.].) HENLE.

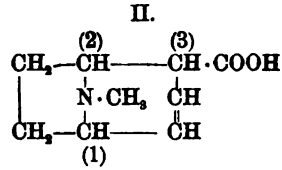
Ch. Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïnsulfat: Zusammensetzung; volumetrische Bestimmung.* In Ergänzung der früheren Angaben (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 592; C. **1903**. II. 671 u. **1904**. I. 293) werden verschiedene Eigenschaften des Sparteïnsulfats angeführt. Das Salz ist linksdrehend; die 3—6%ige Lsg. bei 15—20° liefert im Mittel $[\alpha]_D = -22{,}12°$. Beim Erhitzen verliert es gegen 100° schnell sein W. und färbt sich stark braun. Nach der Sulfatbest. enthält das Salz 5 Mol. H_2O, wogegen aus dem Gewichtsverlust beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 nur 4 Mol. W. berechnet wurden. — Zur Best. des Salzes löst man 0,422 g ($^1/_{1000}$ Mol.) in 10 ccm W. unter Zusatz von Phenolphtaleïn auf und titriert mit $^1/_{10}$-n. NaOH; reines Salz erfordert der Theorie nach genau 10 ccm des letzteren. Vff. brauchten bei 2 Verss. 9,9 und 9,95 ccm. (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 545—46.) PROSKAUER.

J. Gadamer und **T. Amenomiya**, *Über die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ecgonin.* 2. Mitteilung. Vor einiger Zeit (Arch. der Pharm. **239**. 603; C. **1902**. I. 266) hat GADAMER festgestellt, daſs in dem Ecgonin (I.) von den 4 a. Kohlenstoffatomen (1—4) 1 linksdrehend, 2 rechtsdrehend ist, während die Best. der optischen Funktionen der Systeme 3 und 4 weiteren Unterss. vorbehalten blieb. Mit Hilfe des Anhydroecgonins hat sich nun ermitteln lassen, daſs im l-Ecgonin beide Systeme 3 u. 4 linksdrehend sein müssen, während im d-ψ-Ecgonin das System 3 links-, das System 4 rechtsdrehend sein muſs. Die Unterss. haben ferner die Richtigkeit der Formel II. gegenüber der ebenfalls dis-

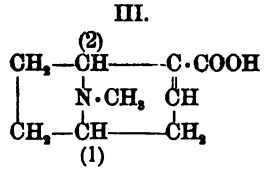
I.



II.



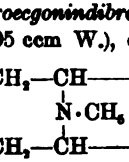
III.

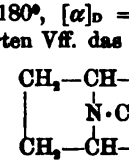


kutierten Formel III. für das Anhydroecgonin ergeben. Vff. legen im theoretischen Teil der Arbeit dar, auf welche Weise sie zu diesen Anschauungen gelangt sind.

Experimenteller Teil. Die aus l-Ecgonin und aus d-ψ-Ecgonin dargestellten *Anhydroecgoninchlorhydrate* zeigten nicht nur den gleichen F. 240° (F. des Golddoppelsalzes in beiden Fällen 192°), sondern auch das gleiche $[\alpha]_D = -61{,}5°$, so daſs beide Körper als identisch zu betrachten sind. Da durch 26-stündige Einw. von konz. Kalilauge (1 : 2) auf das Anhydroecgonin bei Wasserbadtemperatur ein Einfluſs auf das $[\alpha]_D$ des Anhydroecgonins nicht ausgeübt wurde, kann das System, welches bei der Inversion des l-Ecgonins umgewandelt wird, im Anhydroecgonin nicht mehr vorhanden sein. Das *Hydroecgonidin* (IV.) scheint mehrere Goldsalze zu bilden. $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 5H_2O$, Kristalle aus heiſsem Wasser, F. 227°. $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 233°. Chlorhydrat, F. 232—235°, $[\alpha]_D = -4{,}9°$ (0,9491 g gelöst in 25,05 ccm Wasser), $= -3{,}55°$ (1,52 g des aus dem Goldsalz des Hydroecgonidinäthylesters gewonnenen Chlorhydrats gelöst in 15 g Wasser). — Um feststellen zu können, ob bei der Reduktion des Anhydroecgonins zu Hydroecgonidin mittels Na u. Amylalkohol die Systeme 1—3 in ihren optischen Funktionen unverändert bleiben, wurde das Anhydroecgonin der gleich langen Einw. einer Lsg. von Na in Amylalkohol (also mit Ausschaltung der Einw. des nascierenden H) unterworfen und dabei völlig unverändertes Anhydroecgonin erhalten. Es ist daher anzunehmen, daſs die Systeme 1—3 auch bei der Reduktion zu Hydroecgonidin eine Veränderung nicht erleiden werden. — Da die Ausbeute

an *Anhydroecgonindibromid* (V.), Bromhydrat, F. 180°, $[\alpha]_D = +29.95°$ (0,776 g gel. in 25,05 ccm W.), eine sehr geringe war, änderten Vff. das Verf. von EICHEN-

IV. 

V. 

GRÜN und EINHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2873; C. **90**. II. 690 und 708) in der Weise ab, daſs sie die Lsg. von Anhydroecgoninchlorhydrat, Eg. u. Brom nicht kochten, sondern bis zur Beendigung der Rk. nur im Wasserbade erhitzten. Hierbei erhielten sie ein *linksdrehendes Dibromid;* Bromhydrat, abgestumpfte, anscheinend reguläre Doppelpyramiden + 4 Mol. Kristallw., F. 188°, $[\alpha]_D = -82,2°$ (0,7435 g gel. in 25,05 ccm W.). Die Verss., durch Reduktion des Dibromidbromhydrats mittels nascierenden H zum Hydroecgonidin zu gelangen, waren erfolglos. — *Anhydroecgoninhydrobromidbromhydrat*, $C_9H_{14}O_2NBr \cdot HBr$ (EICHENGRÜN u. EINHORN, l. c.), $[\alpha]_D = +42,3°$ (0,3138 g gel. in 25,05 ccm W.). (Arch. der Pharm. **242**. 1—16. 31/1. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Stüber, *Über ein dem Veratrin ähnliches Ptomain.* An Bord eines Schiffes hatte sich ein massenhaftes Sterben von Ratten gezeigt, ohne daſs die bakteriologische Unters. Pestbakterien oder eine andere bakterielle Todesursache ergeben hätte. Eine Anzahl noch frischer Kadaver wurde zur Prüfung auf Alkaloide in üblicher Weise mit weinsäurehaltigem A. ausgezogen, die Auszüge gereinigt, erst aus saurer, dann aus alkal. Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt. Der Rückstand der letzten Ausschüttlung wurde pro Reinigung noch 4 mal aus saurer und alkal. Lsg. ausgeschüttelt und schlieſslich ein Ptomain als gelbliche, amorphe M. erhalten, das folgendes Verhalten zeigte: Konz. H_2SO_4 färbt die Substanz erst gelblich, dann orange, schlieſslich violett. Mit konz. HCl erwärmt, gibt sie eine prachtvolle kirschrote Fl., genau wie Veratrin. Die für letztere charakteristische Blaufärbung mit Zucker und Schwefelsäure trat jedoch nicht ein. Ferricyankalium wurde in sehr verd. Lsg. augenscheinlich reduziert. Bei subkutaner Injektion traten am Frosche die für echtes Veratrin charakteristischen Muskelzuckungen nicht ein. An Bord des Schiffes war Veratrin nicht vorhanden. Völlig verfaulter Mais, der den Ratten als Nahrung gedient haben könnte, ergab keine dem Veratrin ähnliche Substanz. Ähnliche Ptomaine haben BROUARDEL u. BOUTMY (OTTO, Ausmittlung der Gifte) und BÉCHAMP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1584) beobachtet. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 1137—38. 31/12. 1903. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) WOY.

Pietro Cesaris, *Euchinin und Salicylsäure.* Beim Mischen von Lsgg. von 3,96 g Euchinin, $CO(OC_2H_5)(OC_{20}H_{23}ON_2)$, und 1,38 g Salicylsäure in etwa 100 g absolutem A. setzen sich nach einigen Minuten Kristalle ab, die, aus sd. A. umkristallisiert, bei 195—196° schm. und jedenfalls eine *Verbindung* der beiden Komponenten darstellen. Dieses therapeutisch wohl verwertbare Prod. ist fast unl. in W. bei 15°; l. bei 100° in 600 Tln. W., l. in sd. A. (1 : 10), wl. in Ä., CS_2 u. Bzl., sll. in Chlf., l. in w. Glycerin und w. Fettsäuren; färbt sich mit H_2SO_4, HCl oder HNO_3 grün; die alkoh. Lsg. zeigt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung (Rk. der Salicylsäure) und mit Chlorw. und NH_3 in sehr verd. alkoh. Lsg. eine olivgrüne Färbung (Euchininrk.). (Boll. Chim. Farm. **43**. 11—12. Januar 1904. [29/12. 1903.] Lodi.) ROTH-Breslau.

James Johnston Dobbie, Alexander Lauder u. **Charles Kenneth Tinkler**, *Die relative Stärke der Alkalihydroxyde und des Ammoniaks, wie sie in deren Einwirkung auf Cotarnin zum Ausdruck kommt.* (J. Chem. Soc. London **85**. 121—28. 31/1. Edinburgh. Museum of Science and Art. — C. **1904**. I. 382.) HENLE.

Wolfgang Pauli, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. Dritte Mitteilung. Irreversible Eiweifsfällungen durch Elektrolyte.* Im Gegensatz zu den durch Alkali- und Mg-Salze hervorgerufenen Fällungen (vergl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 225; C. **1903**. I. 40) sind die durch Ca-, Sr-, Ba-Salze hervorgerufenen irreversibel, aber die fällende Kraft der Salze ist von der Natur der Anionen im hohen Grade abhängig, während bei den ebenfalls irreversibel fällenden Schwermetallsalzen die Natur des Anions irrelevant ist. Es werden Lsgg. von Erdalkalisalzen für sich und bei Zusatz von Alkalisalzen untersucht. Chloride und Acetate der Erdalkalien fällen erst in weit höheren Konzentrationen als die entsprechenden Alkalisalze; Rhodanide, Jodide u. Bromide sind dagegen kräftigere Fällungsmittel. Die Reihenfolge der fällungserregenden Wirkung der Anionen ist: $CH_3 \cdot COO'$, Cl', NO_3', Br', J', CyS', umgekehrt wie bei den Alkalien. Das durch die feste Verknüpfung mit den elektropositiven Erdalkaliionen veränderte Eiweifs wird im Gegensatz zum nativen durch Anionen in seiner Fällung befördert, durch die Kationen gehemmt. Das fällungshemmende Ion hat immer das gleiche elektrische Zeichen wie das gefällte Kolloid. Die Fällungsbegünstigung der Kationen wächst mit und ohne Erdalkalizusatz in folgender Reihe: $Mg^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$. In gemischten Alkali-Erdalkalisalzlsgg. liegen die Verhältnisse komplizierter als in gemischten Alkalisalzlsgg. Der Antagonismus der Ionenwirkungen zeigt sich in den Erdalkalisalz enthaltenden Lsgg. nur als Variation der Fällungsverstärkung; die Wirkung des fällenden Ions überwiegt stets die des hemmenden. Je höher das mit dem Erdalkali eingeführte Anion in der Reihe der fällenden Anionen steht, desto schwächer wirken die in der Ordnung tieferstehenden Anionen der zugesetzten Elektrolyte fällungsvermehrend, und die hemmende Wirkung der Alkaliionen kann neben der relativ geringen Zahl der Erdalkaliionen stärker hervortreten. Das Umgekehrte tritt ein, wenn das das Erdalkali begleitende Ion einen niedrigen Fällungseffekt besitzt, und die Zahl der mitwirkenden Erdalkaliionen grofs ist.

Beim Zusammenbringen von Erdalkalisalz und nativem Eiweifs in Lsg. wird die Mischung sauer, weil mit den Salzen des Eiweifses Kombinationen entstehen, welche die „schwach dissociierten Basen $Ba(OH)_2$“ etc. abspalten, so dafs die S. überwiegt. Ob daneben eine die Rk. der Lsg. ändernde Wechselwirkung zwischen Eiweifskörper und Erdalkalisalz stattfindet, ist unentschieden. Die Umkehrung der Ionenwirkung bei Erdalkalifällung könnte durch diese Säuerung bewirkt sein. Bei Zusatz von 0,01—0,02-n. HCl geben Jodide u. Rhodanide, die bei nativer Rk. nicht fällen, eine irreversible Fällung, u. die Ordnung der Kationen $Mg^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ kehrt sich um. Die Wirkung der auch sonst fällenden Alkalisalze wird durch geringen Säurezusatz nicht geändert. Bei stärkerem Säuregehalt (0,03-n. HCl) treten bei allen Salzen nur irreversible Fällungen auf, und die Reihenfolge der Kationen wird wieder normal. Der Fällungseffekt erreicht für die meisten Salze bei einer gewissen Konzentration ein Maximum. Auch bei Ggw. von S. (0,03-n. HCl) lassen sich antagonistische Elektrolyte finden (Rhodanammon; Acetate, Tartrate, Citrate, Fluoride).

Die Eiweifsfällung bei saurer Rk. ist nicht einfach eine Umkehrung der Erscheinung bei alkalischer oder neutraler, vielmehr sind die Vorgänge ganz verschieden. Verschiedene Konzentrationen der $Ca^{\cdot\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen können bei demselben Salz Fällungs- und Hemmungserscheinungen auslösen, doch ist trotz aller Analogien die bei Erdalkalizusatz auftretende Säuerung nicht die Ursache der Komplikationen, da die Erdalkalifällung auch in alkal. Lsg. auftritt; das Gemeinsame ist die festere Bindung eines elektropositiven Ions ($H^{\cdot}$ oder $Ca^{\cdot\cdot}$) durch das Protein.

Die Erscheinungen bei den organischen Kolloiden sind weit mannigfacher als bei den anorganischen, welche Fällungsverhinderung durch Elektrolyte u. Fällung

durch Nichtelektrolyte kaum zeigen. Die an anorganischen Kolloiden entwickelte elektrische Theorie der Fällung ist daher nicht zureichend und der allgemeineren HOFMEISTER-SPIRO-Theorie einer wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung im Verteilungssystem W.—Salz—Kolloid unterlegen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 27—55. Dez. 1903. Inst. f. allgem. u. experim. Path. Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

Physiologische Chemie.

P. Farup, *Über die Zusammensetzung des fetten Öles von Aspidium spinulosum.* Das fette Öl des äth. Extraktes von Aspidium spinulosum besteht in der Hauptsache aus Oleïn. Nachgewiesen wurden ferner *Phytosterin*, *Linolsäure* (ca. 4% der fl. Fettsäuren), nicht näher untersuchte feste Fettsäuren in geringer Menge u. eine wahrscheinlich mit *Isolinolensäure* identische S. — In differentialdiagnostischer Beziehung ist das Phytosterin bemerkenswert, da es von KATZ in dem festen Öl des offizinellen Filixextraktes nicht gefunden wurde. (Arch. der Pharm. **242**. 17—24. 31/1. Christiania. Pharmakol. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Arminius Bau, *Das Enzym Melibiase, sowie vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase.* Vf. hat den Einfluſs chemischer Reagenzien auf Melibiase (ein Enzym der untergärigen Bierhefe, welches Melibiose in d-Glucose und d-Galaktose spaltet) und andere Hefenenzyme untersucht und gefunden, daſs die *Zymase* am empfindlichsten, die *Invertase* am widerstandsfähigsten ist. Die Vermutung LINDNERs (Wchschr. f. Brauerei **17**. 747), daſs *Melibiase* ein leicht veränderliches Enzym sei, hat sich nicht bestätigt, da es gegen chemische Reagenzien widerstandsfähiger ist als *Maltase*. — Vf. hat fernerhin festgestellt, daſs Melibiase Austrocknen verträgt, im Trockenzustande ihre Wirksamkeit über $5^3/_4$ Jahre bewahrt und trocken längere Zeit auf 110° erhitzt werden kann, ohne ihre Enzymkraft zu verlieren. Auch Maltase, sowohl unter- als obergäriger Hefe, ist gegen Austrocknen widerstandsfähig (entgegen der Beobachtung von BOKORNY, vgl. Chem.-Ztg. **25**. 502; C. **1901**. II. 141), besonders aber Invertase, während Zymase bedeutend empfindlicher ist. Die relative Tötungstemperatur, zu deren Feststellung die Hefe als solche benutzt wurde, liegt für Maltase bei 55°, Melibiase bei 70°, Invertase bei 75°; die Optimaltemperatur der Wirkung, die für Invertase (52°) und Maltase (40°) bereits bekannt ist, beträgt für Melibiase 50°. — Von den in der Hefezelle auſser diesen zuckerspaltenden Enzymen vorkommenden Oxydasen, Lipasen und proteolytischen Enzymen wirken nur die letzteren auf die oben genannten Hefenenzyme ein, die sich in Bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber proteolytischen Enzymen folgendermaſsen gruppieren: Invertase, Melibiase, Maltase, Zymase. — Vf. berichtet zum Schluſs über das Vorkommen der Melibiase, die im allgemeinen in sämtlichen untergärigen Bierhefen vom Frohberg- und Saaztypus enthalten ist, während sie obergärigen Hefen, Weinhefen und wilden Hefen fehlt. Betreffs des sonstigen Vorkommens sei auf das Original verwiesen. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **27**. 2—3. 9—10. 19—21. 29—31. 7/1. 14/1. 21/1. 28/1.) VOLLAND.

M. Stefanowska, *Über die Gewichtszunahme der Pflanzen.* Verfasserin hat die Gewichtszunahme junger, teils in einer Nährlsg., teils im Boden gezogener Mais-, Erbsen-, Hafer-, Rettig-, Lattich-, Kerbel- und Portulakpflanzen studiert und festgestellt, daſs die anfangs nur geringe Wachstumsgeschwindigkeit der Pflanzen mit deren Alter bis zu einer gewissen Grenze zu- und von da ab wieder abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 304—6. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

J. H. Long, *Über die Beziehungen der elektrischen Leitfähigkeit des Harns zu dessen chemischer Zusammensetzung.* II. In der ersten Abhandlung (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 996; C. **1902**. II. 1365) hat Vf. gezeigt, daſs die elektrische Leitfähigkeit des Harns in der Hauptsache ein annäherndes Maſs der mit der Nahrung aufgenommenen NaCl-Menge ist, und daſs deshalb die Best. derselben an sich nur geringen Wert hat. Dagegen kann der auf die Stoffwechselprodd. entfallende Anteil der Leitfähigkeit dadurch annähernd bestimmt werden, daſs der NaCl-Gehalt des betreffenden Harns ermittelt und die Leitfähigkeit einer gleich konzentrierten NaCl-Lsg. von der Leitfähigkeit des betreffenden Harns abgezogen wird. Die Leitfähigkeit des NaCl darf jedoch nicht in reiner wss. Lsg., sondern muſs in Lsgg. bestimmt werden, deren Konzentration dem betreffenden Harn entspricht. Vf. hat deshalb die Leitfähigkeit einer NaCl-Lsg. von bestimmtem Gehalt bei Ggw. von Harnstoff, von Ammoniumsulfat, von Natriumphosphat und in Mischungen aller vier Substanzen bestimmt. Die Leitfähigkeit der Gemische wurde in allen Fällen niedriger gefunden, als die Summe der Leitfähigkeiten der Einzelsubstanzen. Dies steht im Einklang mit der bekannten Tatsache, daſs die molekulare Leitfähigkeit eines Salzes mit der Zahl der gel. Moleküle abnimmt, und daſs die Änderung vom Charakter der Salze unabhängig ist, solange diese annähernd denselben Dissociationsgrad besitzen u. chemisch nicht aufeinander einwirken. Nach der KOHLRAUSCHschen Formel $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ wird gewöhnlich die molekulare Leitfähigkeit Λ aus der beobachteten Leitfähigkeit $\varkappa$ bei gegebener Konzentration in Grammmolekülen pro ccm η berechnet. Ist Λ aus Tabellen bekannt, so ergibt sich $\varkappa = \eta \Lambda$. Vf. hat unter der Annahme, daſs die Leitfähigkeit des NaCl durch relativ kleine Mengen von Ammoniumsulfat oder Natriumphosphat ebenso beeinfluſst wird wie durch die gleiche Anzahl NaCl-Moleküle, das durch den Gehalt an Ammoniumsulfat und Natriumphosphat modifizierte $\varkappa$ aus Λ bei entsprechend gröſserem η für NaCl berechnet u. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daſs bei Konzentrationen, wie sie im n. Harn in Betracht kommen, die berechneten Werte mit den gefundenen sehr gut übereinstimmen. Aus den Bestst. des Vfs. ergibt sich, daſs sich bei bekanntem Salzgehalt eines Harns aus der bei 20° genau bestimmten Leitfähigkeit der nicht auf NaCl entfallende Anteil mit groſser Genauigkeit ermitteln läſst, wenn man die um ca. 3% verminderte Leitfähigkeit einer entsprechend konzentrierten NaCl-Lsg. von der beobachteten Leitfähigkeit in Abzug bringt. Der Rest ist sehr annähernd der Leitfähigkeit der übrigen in der Lsg. enthaltenen Substanzen und ist ein Maſs für die als Stoffwechselprodd. im Harn enthaltenen Elektrolyte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 93—105. Jan. 1904. [Nov. 1903.] Chicago. Northwestern Univ.) ALEXANDER.

Piero Giacosa, *Über das Verhalten des Kohlenoxyds im Organismus.* I. Mitteilung. Bekanntlich verschwindet nach einer Intoxikation das CO aus dem Blute, bezw. aus Lsgg., die den Farbstoff des Blutes enthalten, doch sind die Ansichten darüber geteilt, in welcher Form das CO austritt, ob es dabei sich ganz oder auch nur zum Teil oxydiert u. ob der lebende Organismus CO zu CO_2 zu oxydieren vermag. Vf. gibt einen eingehenden Überblick über die diesbezüglichen, bisher unternommenen Unterss., um dann über die eigenen Verss. zu berichten. Etwa 50 ccm Blut wurden defibriniert, 20 Min. ein Strom gut gewaschenen, reinen Kohlenoxyds durchgeführt, das so gesättigte Blut in zwei gleiche Teile geteilt, Luft oder O durchgeleitet, das CO durch Palladiumchlorür absorbiert und nach FODOR bestimmt. Weitere Verss. betrafen das Verhalten von frischem Lungengewebe und den Einfluſs desselben auf die Dissociation des Kohlenoxyhämoglobins. Das bei den Verss. beobachtete Defizit kann nur als eine Oxydation eines Teils von CO aufgefaſst werden und erbringt Vf. auch einen direkten Beweis der B. von

CO_2 aus CO. Das Oxydationsvermögen des Lungengewebes zeigt sich nur ganz kurze Zeit nach der Extraktion der Lunge aus dem Körper, steht also in Verb. mit leicht veränderlichen Elementen, die allmählich zu funktionieren aufhören, wenn die Lunge stirbt. Bezüglich der Verss. sei auf die Arbeit selbst verwiesen. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **38**. [14/6.*] 1903. 21 SS.; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles S. Goraline, *Über die Darstellung und den Gebrauch von Kollodiumsäckchen.* Die für Infektionsverss. von METCHNIKOFF, ROUX, SALIMBENI u. A. vorgeschlagenen Kollodiumsäckchen benutzt Vf. nach dem Vorgange NOVYs für die Dialyse und zur Demonstration des osmotischen Wechsels. Zur Reinigung von Eiweifskörpern, besonders nach Anwendung konz. Lagg. von Neutralsalzen, mittels Dialyse im strömenden W. sind die Kollodiumsäcke, deren Bereitung in beliebiger Form und Gröfse Vf. beschreibt, geeignet. (Contrib. to med. research., ded. to VICTOR CLARENCE VAUGHAN by Colleag. and Former Stud. of the Dep. of Med. and Surgery of the Univ. of Michigan **1903**. Juni. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Bohuslav Raýman u. **Karel Kruis**, *Chemische und biologische Studien. Über Bakterienkerne.* Vff. haben mkr. den Kern von Bakterien studiert und geben Verff. an, denselben zu färben und dadurch seine Struktur erkennbar zu machen.

Über den Ursprung des Amylalkohols in gegorenen Flüssigkeiten. Die Hefen können ohne Mitwirkung von Bakterien unter gewissen Bedingungen Amylalkohol erzeugen. Hierzu gehört die Ggw. bestimmter Kohlehydrate in Nährlagg. von bestimmter Zus., die in der Arbeit angegeben werden. Aus Rohrzucker u. Fruchtzucker liefs sich durch Sacchar. cer. L. Amylalkohol nicht gewinnen, wohl aber aus Glukose und Gerstenmost, bezw. aus gewissen Kohlehydraten des letzteren, welche bei der Gärung hydrolysiert wurden. (Akad. der Wissensch. Böhmens **1903**. Prag. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Bernard F. Davis und **Arthur R. Ling**, *Einwirkung von Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister.* Die früher (Journ. Federat. Inst. Brewing **8**. 475; C. **1902**. II. 1223) beschriebenen Verss. sind fortgesetzt worden. Es zeigte sich, dafs eine über 55° erhitzte Diastaselsg. schwächer in ihrer Wirkung wird, und zwar ist die in dem Enzymmolekül hervorgerufene Änderung eine beständige, denn die über 55° erhitzte Diastase behält die Eigenschaften, welche sie erlangt hat, wenn man sie aus ihrer Lsg. durch A. niederschlägt und sie bei oder unterhalb 55° auf Stärkekleister einwirken läfst. Die veränderte Diastase produziert, wenn sie auf Stärkekleister einwirkt, *d-Glucose*, und die Änderung im Verhalten der Diastase beginnt, wenn eine Lsg. des Enzyms unterhalb 60° erhitzt wird; indes ist die Rk. bei dieser Temperatur nicht vollständig, und die gebildete d-Glucosemenge ist nur gering. Steigert man die beim Erhitzen der Diastaselsg. angewandte Temperatur, so wächst auch die Menge der bei Einw. des Enzyms auf Stärke sich bildenden d-Glucose; die gröfsten Mengen der letzteren werden erhalten, wenn die Diastaselsg. zuvor 15—30 Minuten lang auf 68—70° erhitzt war. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt die Zerstörung des Enzyms so rasch, dafs viel gröfsere Mengen verwandt werden müssen, wenn das Reaktionsstadium, in welchem d-Glucose erscheint, erreicht werden soll. Gleichwohl wird auch durch Diastase, welche auf 78° erhitzt worden war, und wahrscheinlich auch durch auf noch höhere Temperatur erhitzte Diastase d-Glucose gebildet. In allen Fällen wurde beobachtet, dafs, wenn die Lsg. nach

B. des Maximalbetrages an d-Glucose auf der Temperatur der Hydrolyse (gewöhnlich 55°) erhalten wurde, die Menge der anwesenden d-Glucose abnahm; der Umstand, dafs das Enzym eine derartige, offenbar kondensierende Wirkung ausübt, erklärt es, dafs in einigen Fällen unter den Prodd. der Hydrolyse d-Glucose nicht entdeckt werden konnte. Der Maximalbetrag an gebildeter d-Glucose übersteigt in keinem Fall 12% der Gesamtprodd. der Hydrolyse. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 275—76. 11/12. [3/12.*] 1903; J. Chem. Soc. London **85**. 16—29. 31/1. 1904. London, E. C. 74, Great Tower Street.) HENLE.

Albert Schütze, *Zur Frage der Differensierung einzelner Hefearten mittels der Agglutination.* Dem Vf. ist es mit Hilfe der Agglutinationsrk. nicht gelungen, eine sichere Differenzierung von obergäriger, untergäriger, Getreide- und Kartoffelhefe zu treffen, so dafs man also nicht in der Lage sei, eine Artverschiedenheit derselben anzunehmen. Dieses Resultat steht mit den Ergebnissen von MALVOZ (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **29**. Nr. 17) im Einklang, welcher es für schwer hält, die agglutinierenden Sera für die praktische Diagnostik der Hefearten anzuwenden, obgleich kleine Unterschiede in der Agglutination einzelner Arten beobachtet wurden. Frühere Verss. des Vfs. liefsen ebenfalls eine biologische Differenzierung der nämlichen Hefearten auf dem Wege der Präzipitinbildung nicht zu.

Eine einstündige Erhitzung der agglutinierenden Sera auf 60° hatte keine schädigende Wirkung auf den Eintritt und die Ausbildung der Agglutination. (Z. f. Hyg. **44**. 423—27. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

J. Schut jr., *Über das Absterben von Bakterien beim Kochen unter erniedrigtem Druck.* Durch bloſses Erhitzen sterben in einer Fl. suspendierte Bakterien und Sporen weniger schnell ab, als durch Kochen bei derselben Temperatur. Innerhalb gewisser Grenzen nimmt beim Erhitzen die Dauer des Absterbens der vegetativen Formen ziemlich gleichmäfsig mit steigender Temperatur ab; durch Kochen bei erniedrigtem Druck sterben die Bakterien sogar innerhalb der physiologischen Temperaturgrenzen ab; die Dauer des Absterbens nimmt mit steigender Temperatur erst schnell, danach langsamer ab. — Gesättigter Dampf übertrifft bei jeder Temperatur das Kochen in tötender Wirkung. Grofsen Einfluſs auf die Widerstandsfähigkeit haben die Temperatur, bei der die Mikroben gezüchtet wurden, und das Medium, in dem sie suspendiert sind; bei den Sporen nimmt bis zu einem gewissen Grade die Resistenz mit dem Alter der Kultur ab. Zur Vernichtung der vegetativen Formen, speziell der pathogenen Keime, reicht das $^1/_2$-stdg. Erhitzen bei 60° aus, bei Milch unter der Bedingung, dafs die Gefäfse geschlossen sind. Gesättigter Dampf von 90° steht in Wirkung praktisch nicht hinter dem 100-grädigen, gesättigten Dampf zurück.

Der nachteilige Einfluſs, den das Kochen auf die Keime ausübt, beruht vielleicht auf dem Entstehen von Dampfblasen innerhalb des Bakterienkörpers; jedenfalls hat die mechanische Wirkung des Kochens chemische Umsetzungen zur Folge. Wahrscheinlich wirkt der Wasserdampf dadurch ungleich viel schneller abtötend, als sd. W. von gleich hoher Temperatur, weil die getrockneten Sporen, bezw. Bakterien im Dampf einen höheren Wärmegrad erreichen, als der Dampf selber besitzt. (Z. f. Hyg. **44**. 323—58. Hyg. Inst. Univ. Utrecht.) PROSKAUER.

A. Mavrojannis, *Das Formol als Mittel zur Erforschung der Gelatineverflüssigung durch die Mikroben.* (*Beiträge zum Studium der verflüssigenden Diastasen.*) Die durch verschiedene Mikroben verflüssigte Gelatine verhält sich dem Formol gegenüber nicht gleich, indem sie durch dasselbe bald flüssig bleibt, bald mehr oder minder schnell fest wird. Bei der Peptonisierung der Gelatine durch die ver-

flüssigenden Diastasen der Mikroorganismen schreitet wahrscheinlich die Zers. in dem einen Falle bis zum äufsersten Grade vor, in anderen Fällen wieder bleibt sie bei einer Zwischenstufe stehen und erzeugt dann erstarrungsfähige Prodd. Diese Frage untersucht Vf., um festzustellen, ob die verflüssigenden Bakteriendiastasen alle gleicher Natur seien, oder ob es mehrere Arten davon gäbe, welche die Gelatine auf verschiedene Weise zers. Hierzu wurden verschiedene Staphylokokken, der Milzbrandbacillus, Bac. pyocyan., und verschiedene Vibrionen verwendet. Daneben wurde das Verhalten der Prodd., welche sich bei fortschreitender Einw. von Pankreatin auf Gelatine bilden, gegenüber dem Formol untersucht. Die ersten Prodd. dieser Verdauung bis zur Gelatose wurden in wss. Lsg. mehr oder weniger rasch durch Formol starr, während die Endprodd. (Peptone und weitere Prodd.) stets flüssig blieben. Mittels der Rk. stellte Vf. fest, dafs die Mikroben mehrere Arten von Diastasen absondern, von denen einige nur Gelatosen erzeugen, andere die Zers. bis zu Gelatinepeptonen und vielleicht noch weiter treiben. Staphyloc. albus, aureus, Bac. anthracis, Vibrio cholerae, Bac. pyocyan. sondern Diastasen ab, die die Gelatine nur bis zur Stufe der Gelatose umwandeln, während Vibrio Deneke, Finkler-Prior, Metschnikovi Peptone erzeugen. (Z. f. Hyg. **45**. 103—14. Athen.)

Proskauer.

G. W. Chlopin u. G. Tammann, *Über den Einfluſs hoher Drucke auf Mikroorganismen.* Drucke bis zu 3000 kg pro 1 qcm ab 2904 Atm. töten weder Bakterien, noch Schimmelpilze oder Hefen. Eine einmalige schnelle, aber gleichmäfsige Drucksteigerung bis zu 3000 kg und eine ebenso ausgeführte Erniedrigung des Druckes übt auf Mikroorganismen nur einen schwachen Einfluſs aus. Eine sechsmalige schnelle aber gleichmäfsige Druckänderung bis 3000 kg wirkt auf Mikroben stark lähmend. Zu untersuchen wäre noch die Wirkung von starken Druckstöfsen. — Ein konstanter Druck von 2000 oder 3000 kg wirkt proportional der Zeit der Druckwirkung und der Höhe des Druckes. Die lähmende Wirkung des Druckes steigt gewöhnlich mit der Temperatur und äufsert sich in Schwächung der Bewegungen, in Verlangsamung oder Verlust der Vermehrungsfähigkeit und typische Rkk. zu vollziehen, z. B. Gärung und Farbstoffe hervorzubringen, in Schwächung der Virulenz. Die einzelnen Mikrobenarten verhalten sich der Druckwirkung gegenüber verschieden; zu den empfindlichen gehören Bac. pyocyaneus, Vibr. cholerae, Finkleri und Bac. pneumoniae croup.; sehr widerstandsfähig erwiesen sich u. a. der Milzbrandbacillus, Bakterien aus Heuinfus, Oidium lactis und Hefe. (Z. f. Hyg. **45**. 171—204. Odessa u. Göttingen.) Proskauer.

N. Asakawa, *Über das Wesen der Agglutination und eine neue Methode, die Agglutination schnell zu beobachten (Gefriermethode).* Die Verss., welche mit Typhusbacillen und Typhusimmunpferdeserum ausgeführt wurden, führten den Vf. zu der Ansicht, dafs das Agglutinin kein einfaches Prod. der Organe ist, sondern in der Blutbahn gebildet wird. Das Agglutinin soll nach Vf. nichts anderes, als „modifiziertes Globulin" sein, das er mit dem Namen „*Agglutinoglobulin*" bezeichnet. Das Wesen der Agglutination ist ein physikalisches u. soll durch das dem Bacillenkörper chemisch angelagerte Agglutinoglobulin, welches „klebrig" ist, bewirkt werden; dadurch werden die Bacillen bei der Berührung zu grofsen Ballen vereinigt. — Die Agglutination läfst sich besonders schnell beobachten, wenn man die Agglutinationsfl. zum Gefrieren bringt und sie langsam auftaut. (Z. f. Hyg. **45**. 93—96. Inst. f. Infekt.-Krankh. Tokio.) Proskauer.

F. de Bougne, *Über eine Art des Bacillus pyocyaneus.* Vf. fand im W. eines Teiches aus der Umgegend Brüssels Bakterien, welche sich wie der Bac. pyocyaneus verhielten, aber in Nährmedien von diesem nach mancher Richtung hin unter-

schieden. Da der von den ersteren erzeugte Farbstoff mit dem Pyocyanin vielfach übereinstimmte, so glaubt Vf., daſs die Bakterien zur Gruppe des Bac. pyocyaneus gehören. Weitere Unterss. müſsten über diese Frage Aufklärung bringen. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 210—13. Mai-Juni [20/5.*] 1903.) PROSKAUER.

Arthur Schlesinger, *Experimentelle Untersuchungen über das Hämolysin der Streptokokken.* In der B. von Hämolysin durch Streptokokken bestehen wesentliche Unterschiede; der gröſste Teil der saprophytischen Streptokokken scheint kein Hämolysin zu bilden, der eine Kaninchenblut lösende Stamm löste auch Menschenblut. Tierpassagen erzielen eine Erhöhung der hämolytischen Tier- wie Menschenkomponente. Die spontane Abschwächung des Hämolysins beim längeren Stehen beruht auf einer Art Toxoidbildung (B. von *Hämolysoid*), indem die haptophore Gruppe des Streptolysins noch erhalten ist. Neben der haptophoren Gruppe existiert hier also noch eine cytotoxische Gruppe; erstere tritt bei 0° nur in Wirkung, letztere erst bei Brutschranktemperatur. Das *Streptolysin* verhält sich also wie das Staphylolysin (Z. f. Hyg. **36**. 299; C. **1901**. I. 1012); die haptophore Gruppe wird bei 0° an die roten Blutkörperchen gebunden, wirkt aber nicht giftig für dieselben. Die Giftwirkung tritt erst bei Brutwärme ein. Das Streptolysin wird durch $^1/_4$-stdg. Einw. von 60° unwirksam. Vf. konnte ferner das Auftreten von Hämagglutininen bei Streptokokken beobachten, die noch bei einer Dosis von 0,001 ccm Streptokokkenbouillon nachweisbar waren. — Das Hämolysin entsteht im Protoplasma der Streptokokken und wird an die Kulturfl. abgegeben, analog wie das Diphtherietoxin; es ist wie das Staphylolysin als echtes Toxin aufzufassen, wird aber leicht zerstört. (Z. f. Hyg. **44**. 428—38. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

E. Jacobitz, *Beitrag zur Frage der Stickstoffassimilation durch den Bacillus ellenbachensis α. Caron.* Dieser Bacillus erwies sich bei den hier mitgeteilten Verss. in der Tat als fähig, bei seinem Wachstum in künstlichen Nährfll. den freien atmosphärischen N der Luft zu binden, ein Vermögen, das auch dem Bac. megatherium zusteht, hingegen beim Bac. subtilis völlig vermiſst wurde. Die N-aufspeichernde Kraft des CARONschen Bac. ist eine nur sehr geringe und tritt noch am stärksten in der BEIJERINCKschen Lsg. (20 ‰ Mannit, 0,2 ‰ K_2HPO_4) und bei Zufuhr unveränderter, d. h. gebundenen N enthaltender Luft hervor. Verss. in sterilisierten Auszügen von Böden fielen wegen Ausbleibens von Wachstum der darin eingesäten CARONschen Bacillen negativ aus. Möglicherweise, daſs noch andere Faktoren, wie Symbiose u. gewisse bisher noch unbekannte Lebensbedingungen, vorhanden sein müssen, um eine bessere N-Assimilation herbeizuführen. (Z. f. Hyg. **45**. 97—107. Hyg. Inst. Univ. Halle.) PROSKAUER.

K. Totsuka, *Studien über Bakterium coli.* Als Hauptergebnis der Arbeit sei hervorgehoben, daſs sich auch das Gesamtagglutinin der Colibakterien aus einzelnen Partialagglutininen zusammensetzt die insofern praktische Wichtigkeit haben, als bei der Agglutinationsprobe zwei Bakterienarten, die einen Teil der Partialagglutinine gemeinschaftlich haben, von einen und demselben Serum beeinfluſst werden können. Dies beobachtet man nicht selten bei Typhus u. gewissen Coliarten. In diesem Falle muſs man an Stelle des sichtbaren Agglutinationsphänomens eine quantitative Best. der Bindung des Agglutinins setzen. (Z. f. Hyg. **45**. 115—24. Tokio. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

H. Trautmann, *Der Bacillus der Düsseldorfer Fleischvergiftung und die verwandten Bakterien der Paratyphusgruppe.* Die Arbeit enthält einen Vergleich der Stäbchen, welche Vf. als Ursache von Fleischvergiftungen in Düsseldorf nachge-

wiesen hat, mit anderen Bakterien, die nach GÄRTNER, GAFFKY u. PAAK u. A. derartige Intoxikationen veranlaßt hatten. Diese Mikroben hatten sich nicht als wesentlich voneinander verschiedene Arten herausgestellt, sondern als zum Teil identische Varietäten einer ideellen Grundform. Ein zuverlässiges Mittel, sie zu unterscheiden, bietet allein die Serumrk. Die Stämme der Fleischvergiftungs- u. Paratyphusbacillen, die Vf. prüfte, lassen sich in 5 Gruppen unterbringen, deren Glieder sich in ihrem Agglutinationsvermögen so gut wie gleich verhalten. Die einzelnen Gruppen sind untereinander insofern verschieden, als die Sera jeder besonderen Gruppe die Bakterien aller anderen Gruppen nicht so stark beeinflussen, als die ihrer eigenen. Insofern zeigt sich andererseits eine größere oder geringere Verwandtschaft der verschiedenen Gruppen, als die Sera der einen die Bakterien der anderen mehr oder minder stark agglutinieren. Einem Vorschlage KRUSEs folgend, vereinigt Vf. die Bakterien der Fleischvergiftungen u. des sog. Paratyphus in eine Spezies: *Bac. paratyphosus* mit Charakteren, die Vf. zusammenstellt. (Z. f. Hyg. **45**. 139—69. Hyg. Inst.) Bonn.) PROSKAUER.

P. Viala und **P. Pacottet**, *Über die Kultur von Black rot.* Es ist den Vff. gelungen, aus den Sporen dieses Parasiten, Guignardia Bidwelii, oder dem Fruchtfleisch einer von diesem Schädling befallenen, noch unreifen Weinbeere Reinkulturen des Black rot zu erhalten. Das weitere Studium dieser Kulturen ergab, daß die Empfänglichkeit des Weinstocks für diesen Parasiten eine Frage der Acidität und des Zuckergehalts, in erster Linie aber eine solche der Acidität ist, und daß eine starke Zunahme des Zuckergehalts bei gleichbleibender Acidität auf die Entwickelung des Black rot-Myceliums nachteilig wirkt. Die Weinstöcke werden demnach hauptsächlich im Sommer nach Zeiten der Abkühlung mit nachfolgendem leichten Regen von dem Parasiten befallen, also zu einer Zeit, wo, vor allem bei den Blättern, die Säurebildung vorherrscht und der Zucker in geringerer Menge gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 306—8. [1/2.*].) DÜSTERB.

Schumburg, *Über die Wirkung einiger chemischer Desinfektionsmittel.* Mittels des Anreicherungsverf. angestellte Verss. zeigten, daß Brom (0,08 ‰) im W. befindliche Cholera- und Typhusbakterien in der Regel vollständig abtötet; jedoch kommen Ausnahmen vor. Die nicht abgetöteten Mikroben sind so wenig fortpflanzungsfähig, daß man sie auf festen Nährböden nicht nachweisen konnte. Das Sterilisierungsverf. mit Hitze, vielleicht auch mit Ozon, ist deshalb dem Bromverf. vorzuziehen. Sind diese Verff. nicht anwendbar (bei Expeditionen, schnellen Durchmärschen, kurzer Rast behufs Gewinnung keimfreien W.), dann tritt das Bromverf. in sein Recht. Das Brom ist als solches einzuschmelzen u. aus ihm in jedem Falle Bromw. herzustellen. Sublimat 1 : 1000 und 5 %ige Carbolsäure wirken noch unsicherer wie das Brom. Selbst nach ¾ std. Einw. dieser Desinfektionsmittel auf Typhusbacillen, Staphylokokken und die so sehr empfindlichen Choleravibrionen gelang es, mittels des Anreicherungsverf. und nach Entfernung des Desinfektionsmittels lebensfähige Mikroben der drei genannten Arten nachzuweisen. Da die genannten Desinfizienzien die kräftigsten sind, welche wir besitzen, so ist die Vermutung am Platze, daß man überhaupt nicht im stande ist, in kurzer Zeit (bis etwa ¾ Std.) durch chem. Mittel eine völlige und ausnahmslose Abtötung krankheitserregender Bakterien zu erzielen. (Z. f. Hyg. **45**. 125—38. Hannover.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. M. Belli, *Die Sodwässer der Kriegsschiffe.* Es werden die Resultate von chemischen u. bakteriologischen Unterss. der verschiedenen Sodwässer eines Kriegs-

schiffes mitgeteilt. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daſs diese WW. vom hygien. Standpunkte aus weniger für die Besatzung zu fürchten sind, als man dies in den gewöhnlichen Traktaten der Schiffshygiene liest, und daſs die Entleerung der Sodwässer dieser Schiffe in den Hafen zumeist als ohne groſse Gefahr anzusehen ist. (Z. f. Hyg. **45**. 204—36. Hyg. Inst. Univ. Padua.) PROSKAUER.

Fr. Abba, *Über den Mechanismus der biologischen Selbstreinigung des Eises.* Die biologische Selbstreinigung des Eises beruht auf den gleichen Vorgängen, durch welche die chem. und physikal. Selbstreinigung stattfindet. Wie das W. bestrebt ist, beim Gefrieren sich der in ihm gel. Salze und alles dessen, was an der Zus. seines Mol. keinen Anteil hat, zu entledigen, so sucht es auch die es verunreinigenden Stoffe u. Bakterien auszusondern u. sich den Verhältnissen des dest. W. zu nähern. Bei Darst. von Kunsteis zum Genusse ist es, wenn man dazu kein destilliertes oder gekochtes W. anwenden kann, angebracht, aus dem Eise, bevor es vollständig erstarrt, das die organ. und anorgan. Verunreinigungen des W. enthaltende centrale W. zu entfernen und es durch anderes Trinkw. zu ersetzen. Bei Anwendung des Eises zum Genusse und besonders bei Verabreichung von solchem an Kranke zum innern Gebrauch ist kristallhelles Eis stets vorzuziehen, das entweder gar keine oder viel weniger Bakterien enthält, als das schneeige. (Z. f. Hyg. **45**. 284—97. Bakt. Lab. d. städt. Gesundh.-Amtes Turin.) PROSKAUER.

Matthes, *Zur Frage der Erdbestattung vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege.* Vf. teilt die Resultate seiner Unterss. über die Grundwasserbeschaffenheit auf dem Ohlsdorfer Friedhof mit; dieselben wurden systematisch 2 Jahrzehnte lang durchgeführt. Ein Teil des Friedhofs muſste behufs Trockenlegung des Bodens mit Drains bis zu $2^1/_2$ m Tiefe versehen werden. Die Wasserunterss. erstreckten sich auf das W. der in der Peripherie des Friedhofes gelegenen 10 Brunnen, sowie auf die Drains und lieſsen eine Verunreinigung der Gewässer mit der fortschreitenden Belegung des Friedhofes nicht nachweisen. Ihr Ausbleiben trotz dichtester Aneinanderlagerung der Leichen, die bei ca. 12000 Beerdigungen pro Jahr zu einer beträchtlichen Anhäufung von Fäulnismaterial auf engbegrenztem Raum führen muſs, zeigt, daſs bei geeigneter Zus. des Bodens Trockenlegung des Terrains bis zu einer Tiefe von $^1/_2$ m unter Grabessohle genügt, um die Verbreitung von Stoffen, die durch ihre chemischen oder biologischen Eigenschaften Bedenken erregen können, sicher auszuschlieſsen, und ferner, daſs die Filtrations- u. Absorptionskraft der umgebenden Erdschicht im stande ist, sie ihrer schädlichen Eigenschaften zu entkleiden. (Z. f. Hyg. **44**. 439—46. Staatl. hyg. Inst. Hamburg.) PROSKAUER.

Axel Jörgensen, *Untersuchungen über Formaldehyddesinfektion nach der Breslauer Methode, speziell Desinfektion von Uniformen betreffend.* Durch Formaldehyd nach der Breslauer Methode (Z. f. Hyg. **29**. 476; **30**. 201; C. **99**. I. 441; II. 62) lassen sich ohne merkbare Wertverringerung Kleidungsstücke, wollene Decken und dergleichen mehr desinfizieren, welche mit Diphtherie, Typhus, Cholera, Streptokokken und Tuberkulose infiziert sind. Am intensivsten wirkt Formaldehyd, wenn die den Raum begrenzenden Flächen aus einem nicht resorbierenden Material bestehen, u. der Raum selbst auf 20° erwärmt ist. Die Gegenstände müssen frei von allen Seiten dem Dampfe zugänglich sein; auf 1 cbm Raum werden mindestens ca. 3 g Formaldehyd kommen müssen. (Z. f. Hyg. **45**. 237—84. Bakt. Lab. d. Dän. Heeres.) PROSKAUER.

Paul Pollatschek, *Studie über das Bräunen und Schäumen von Naturbutter und Margarine beim Braten.* Nach Vf. sind es lediglich geringe Mengen Seifen, die das Schäumen der Naturbutter u. auch der Margarine beim Erhitzen bewirken.

Renovated-Butter, ein aus ranziger Butter in Amerika hergestelltes Prod., bräunt beim Braten, aber schäumt nicht, sondern spritzt ebenso stark wie Margarine. Das Bräunen der Naturbutter beim Braten ist nicht allein auf den Lecithingehalt zurückzuführen. Derselbe beträgt bei Naturbutter im Durchschnitt 0,38%; um aber eine gleiche Bräunung der Margarine hervorzurufen, mußte Vf. 4,5% Lecithin hinzusetzen. Die Verss. sollen fortgesetzt werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11. 27—28. Februar.) ROTH-Breslau.

Richard Windisch, *Studien über den Sandgehalt des Paprika.* Um über den n. Sandgehalt des Paprika Aufklärung zu erhalten, hat Vf. sowohl den Sand- und Aschengehalt in den einzelnen Teilen reifer Paprikaschoten, als auch in 56 Proben des Handels bestimmt. Die reinen Schoten samt den Stengeln enthielten im Mittel 0,078%, die Stengel allein 0,763%, die Samen 0,083%, das Fruchtfleisch samt den inneren Häutchen 0,069% Sand. Der Sandgehalt der Handelsproben war bei 73,2% kleiner als 0,5%, schwankte bei 19,65% zwischen 0,5—1,5% und war in 7,15% größer als 1,5%. Vf. schlägt vor, einen Sandgehalt von 0,5% in den Mahlprodd. der Paprikaschoten als n. anzusehen. Bei einem Gehalt von über 0,5—1,5% wäre die Ware als unrein anzusprechen und bei einem 1,5% übersteigenden Gehalt zu beanstanden. Die Farbe der Asche ist nach Vf. kein Kriterium für die Güte des Paprika und unterscheidet sich entgegen den Angaben anderer Forscher wenig von der anderer Pflanzenaschen. Die Forderung, daß der Paprika nicht mehr als 5% Asche enthalten darf, ist nicht zu erfüllen. Selbst vollkommen reiner Paprika kann 7—8% enthalten. Nur in etwa 9% der untersuchten Proben wurden 5—6%, im größten Teil der Proben (85%) 6—8% sandfreie Asche gefunden. Ein bestimmter Zusammenhang zwischen dem Aschengehalt u. der Qualität besteht nicht, obwohl im allgemeinen die besseren Sorten einen geringeren, die billigeren Handelssorten einen höheren Aschegehalt aufweisen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 7. 19—33. Januar. Kesthely. Agrik.-chem. Vers.-Stat. d. landw. Lehranst.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Die anomalen Mischkristalle.* Wenn isomorphe Mischkristalle physikalische Gemische chemisch analoger und geometrisch ähnlicher Kristalle von gleicher Symmetrie sind, so genügt eine zweite Gruppe von Phasen im Bereich der festen Lagg. der einen oder anderen der angeführten Bedingungen nicht, und diese bezeichnet man als „anomale Mischkristalle“. Unter Ausscheidung aller Fälle, in denen nicht Kristalle als Lösungsmittel auftreten, unterscheidet Vf. zunächst vier Klassen anomaler Mischkristalle: die Salmiakmischkristalle, die massenisomorphen Körper, die Zeolithsubstanzen u. die dilut gefärbten Kristalle. 1. Salmiakmischkristalle. Wss. Lsg. von NH_4Cl u. etwas $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ scheidet beim Verdunsten immer Fe-reichere Mischkristalle ab, auch die Lsg. wird Fe-reicher, schließlich entsteht neben den Mischkristallen das Doppelsalz $FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$. Dasselbe ist rhombisch (0,68472 : 1 : 0,70228), oktaederähnlich oder tafelig u. häufig verzwillingt. Trotz der Übereinstimmung in Farbe und D. erscheint es nach den Analysen unwahrscheinlich, daß $FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ dem Salmiak nach Art isomorpher Mischungen beigemengt sein könnte. Die Mischkristalle werden übrigens von gewölbten Vicinalflächen in Ikositetraederlage begrenzt, es handelt sich dabei um sechs Anwachspyramiden von optisch negativem, einachsigem Verhalten, die sich annähernd längs Rhombendodekaederflächen gegen einander abgrenzen. — Ähnliches kristallographisches Verhalten zeigen die kleinen doppeltbrechenden Rhombendodekaeder aus schwach salzsaurer, mit $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ versetzter Salmiaklsg. Die

beigemengte Substanz ist mit Sicherheit nicht regulär, im übrigen aber unbekannt. — Ein nur einmal erhaltenes Doppelsalz $FeCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$, mit D. 1,46, bildet stark doppeltbrechende, monokline Würfel (1,0348 : 1 : 0,7066, ac = 89° 40'). — Aus schwach salzsaurer, manganchlorürhaltiger Salmiaklsg. wurden recht schwach doppeltbrechende Ikositetraeder, aus neutraler Lsg. Rhombendodekaeder erhalten. Auch hier handelt es sich um optisch negativ einachsige Anwachspyramiden, deren Hauptachsen parallel den vierzähligen Achsen liegen. Der Mn-Gehalt ist sehr gering. Das rhombendodekaederähnliche $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ ist monoklin u. hatte D. 1,92. — Aus der hellgrünen Mischung von Nickelchlorid und Salmiak wurden eingeschnürte Würfel mit sehr kräftiger Doppelbrechung erhalten, bei denen die Anwachspyramiden optisch positiv einachsige Körper sind. Nach der Analyse sind hier 10,27% $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ dem Salmiak beigemengt. Dann scheiden sich aus der dunkler gewordenen Lsg. bläulichgrüne monokline Würfel von $NiCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ aus (1,02293 : 1 : 0,70928, ac = 89° 50'). — Zusatz von grünem $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ergab würflige Mischkristalle (optisch negativ einachsige Anwachspyramiden), in denen nach der Analyse das $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ der Lsg. enthalten ist. — Durch (geringe) Cd-Aufnahme bilden sich aus Salmiaklsgg. Würfel aus optisch negativ einachsigen Anwachspyramiden, dann fällt das mit dem Kaliumsalz isomorphe $NH_4Cl \cdot CdCl_2$ aus, welches rhombendodekaederähnlich, aber rhomboedrisch-hemiëdrisch (1 : 0,49899) und bei D. 2,01 optisch positiv ist. — Mit Zn wurde MARIGNACs Angabe über die Existenz von $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ gegenüber RAMMELSBERG, der nur $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ kennt, bestätigt. — Aus sublimathaltigen Lsgg. fielen zunächst Salmiakwürfel, dann das rhombische Doppelsalz $HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ (0,71198 : 1 : 0,77247, D. 2,84) aus. — Ganz entsprechend lieferten zinnchlorürhaltige Lösungen $SnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ (0,67686 : 1 : 0,74525, D. 2,11). — Aus ammoniakalischen Kupferchloridsalmiaklsgg. resultierten schwach gefärbte, isotrope Salmiakskelette und auch eingeschnürte Salmiakwürfel, aus optisch positiv einachsigen Anwachskegeln bestehend. Möglicherweise ist das monokline $CuCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ beigemischt. Gleichfalls den anomalen Mischungen zuzurechnen sind die Ammoniumsulfatmischkristalle, welche nicht $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ (D. 1,81), sondern vielleicht ein sonst unbeständiges Anhydrid, $CuSO_4 \cdot 4NH_3$, zu enthalten scheinen. — Im allgemeinen liefs sich nur selten eine Angabe über die chemische Natur der eingelagerten Substanz machen, wenig Wahrscheinlichkeit hat stets die Annahme der Beimischung eines Doppelsalzes, trotz dessen häufig pseudoregulären Gepräges. Von isomorphen Gemischen kann im allgemeinen nicht die Rede sein, wohl aber nach der Phasenlehre von homogenen. Der Aufbau anomaler Mischkristalle wird unaufgeklärt bleiben, bis die Frage nach der physikalischen Möglichkeit der verschiedenen denkbaren Kristallstrukturen beantwortet sein wird; zunächst wird man bei ihrem Zustandekommen an eine Analogie der Kristallstruktur der Komponenten denken; es werden sich nämlich zwei reguläre Körper mit verschiedenen Raumgittern kaum mischen können, wohl aber wird dies einem regulären Körper mit Würfelgitter und einem rhombischen mit Rektangulärgitter von würfelähnlichen Maschen möglich sein. — Bei massenisomorphen Körpern, deren komplizierte Moleküle zwar nicht ganz analog gebaut sind, jedoch wesentlich die gleichen Elemente enthalten, dürften physikalische und kristallographische Unterss. lohnend sein; bis jetzt liegen im ganzen nur spärliche Daten vor. — Über die Zeolithsubstanzen kann man sich kein Bild machen, da die Gleichgewichtsverhältnisse gleicher und ungleicher Kristallmoleküle physikalisch noch nicht bearbeitet sind. — Die dilut gefärbten Kristalle vom Typus der SENARMONTschen u. GAUBERTschen scheiden auf Grund der Phasenlehre aus der Gruppe der festen Lsgg. aus. (N. Jahrb. f. Miner. **1903**. II. 93—138.) HAZARD.

E. Döll, *Kämmererit nach Strahlstein, Gymnit nach Talk, Serpentin nach Talk und Talk nach Kämmererit, vier neue Pseudomorphosen.* Die Pseudomorphosen fanden sich im Dunit von Kraubat in Steiermark. 1. Auf Klüften sind radialstengeligem Strahlstein (Umwandlungsprod. des Dunits) oft parallel den Spaltungsflächen Kämmereritblättchen eingewachsen, die jenen bisweilen völlig ersetzen. — 2. Gelblichbrauner Gymnit enthält Talkblättchen, die oberflächlich oder total zu Gymnit geworden sind, im Querbruch aber noch die feinblättrige Struktur des Talkes zeigen. — 3. Grofsblättriger, grünlichweifser Talk durchzieht als starkes Band schwärzlichgrünen Serpentin, hat an einzelnen Blättchen Serpentinhärte angenommen und ist an anderen ganz zu Pikrolith geworden. In einer Kluft verwitterten Dunits sitzt grofsblättriger weifser Talk, von dem gröfsere Partien zu matt graubraunem Serpentin mit Talkstruktur geworden sind. — 4. Feinblättriger bis dichter, gelblichgrauer Talk zeigt öfters noch die Umrisse ursprünglicher grofser Kämmereritblätter, enthält auch noch matt gewordene Reste dieses Minerals. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1901**. 397—99; Z. f. Kristall. **38**. 508. Ref. Döll.) Etzold.

A. F. Stahl, *Die Goldfelder der Flüsse Gorbitza und Scheltuga in Transbaikalien.* Die Gorbitza u. Scheltuga sind Nebenflüsse des in den Amur mündenden Schilkaflusses u. entspringen dem Jablonowygebirge, dessen Gesteine ausschliefslich der archäischen Formation angehören, ohne eine Spur sedimentäres Gestein aufzuweisen. In dem den Flufsgrund bildenden Lehm ist das Gold angereichert. Es kommt hier zusammen mit Magnetit, Titanit, etwas Molybdänglanz und Zinnober vor, wogegen Quarzgerölle nur selten und dann gewöhnlich zum Teil zersetzt im Gerölle u. Geschiebe vorkommen. 30% des Goldes sind grobkörnig von der Gröfse eines Gerstenkorns bis zu einer Bohne. Man hat auch schon Stücke von 3—4 cm Durchmesser gefunden. Vf. hat von den verschiedensten Stellen Proben untersucht u. bei Probewaschungen eine durchschnittliche Ausbeute von 80 Doli auf 10 Pud erhalten. Transbaikalien ist noch sehr reich an Golderzen, insbesondere goldführenden Quarzgängen, die allgemeine Beachtung verdienen. (Chem.-Ztg. **28**. 13 bis 14. 6/1. Warschau.) Woy.

A. F. Stahl, *Die Erze des Karadag in Persien.* Der im nordwestlichen Persien gelegene Kreis Karadag ist von der persischen Regierung zwei russischen Ingenieuren zur Ausbeutung aller Erze und Mineralien überlassen worden. Das etwa 8500 qkm grofse Gebiet ist namentlich sehr kupferreich. Die Erze, Kupferglanz und Buntkupfererz, enthalten mindestens 2—3% bis 13% Cu, im Durchschnitt 7,54%. An anderen Stellen haben sortierte Kupfererze bis 21,6% Cu bei hohem Ag- und Au-Gehalt. Ferner kommen vor: Zinkblende, Bleiglanz u. Schwefelkies mit ebenfalls hohem Ag- u. Au-Gehalt. Die Mineralreichtümer der Gebiete sind geradezu enorm grofs zu nennen, wie Vf. durch Angaben der Mächtigkeit der bisher schon erforschten Gänge belegt. (Chem.-Ztg. **28**. 58. 20/1. 85—86. 27/1. Warschau.) Woy.

O. A. Derby, *Über das Vorkommen von Monazit im Eisenerz und im Graphit.* In Magneteisen (wahrscheinlich Ausscheidung im Glimmersyenit) von der Fazenda Catita, am unteren Rio Doce, Espirito Santo, Brasilien, fanden sich zahlreiche u. ziemlich grofse Körner von Monazit. Im übrigen bestand das körnig-kristallinische Stück aus Magnetit, Ilmenit, kaolinisiertem Feldspat, Biotit, sowie Korund, Zirkon, grünem Spinell und einem braunen Titanmineral. — Am Jequitinhonhafluís, Minas Geraes, findet sich Graphit in losen Massen, sowie gangförmig im Gneifs, derselbe hinterliefs beim Schlämmen einen schweren Rückstand von gelblichem Monazit u. Zirkon. Auch im Graphit von São Fidelis, Staat Rio Janeiro, ist als einziger accessorischer Gemengteil Monazit enthalten. (Am. J. Science, Silliman [4] **13**. 211—12; Z. f. Kristall. **38**. 527. Ref. Eakle.) Etzold.

William Ackroyd, *Eine Hauptursache des Salzgehaltes des Toten Meeres.* Vf. hatte schon früher (Chem. News **83**. 265; C. **1901**. II. 227) die Vermutung ausgesprochen, daſs das Tote Meer den hauptsächlichsten Teil seines Salzgehaltes mit Winden verstäubtem und durch Regen niedergeschlagenem W. des Mittelländischen Meeres verdankt u. nur zum geringsten Teile einer Auslaugung des Zuflufsgebietes. Vf. war neuerdings in der Lage, 6 Proben Kalkstein, der hauptsächlichsten Gesteinsart Palästinas, auf ihren Chlorgehalt zu untersuchen. Als NaCl berechnet, hatten diese Proben einen Durchschnittsgehalt von nur 0,01%, wodurch Vfs. Ansicht weiter unterstützt wird. Auffällig ist auch, daſs das Verhältnis von Cl : Br im Toten Meere annähernd das gleiche ist, wie im Mittelländischen Meere. (Chem. News **89**. 13. 8/1. Halifax.) Woy.

Analytische Chemie.

M. Gerber und **P. Wieske**, *Praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie.* An der Form der Butyrometer haben Vff. bisher nichts geändert, als daſs sie den Hals zur Befestigung des Gummistopfens mit Rillen versehen haben. Die verwendete H_2SO_4 habe die D. 1,820—1,825. Das Präzisionsbutyrometer mit Verengerung des oberen Skalenteiles ist nur für fettarme Milchproben bestimmt, um die Ablesung von 0,05—0,10% Fett schärfer zu gestalten. Die Henzoldschen Butyrometer mit Schellbachschem Streifen haben den Nachteil, daſs sie nur bei auffallendem Lichte ablesbar sind. Die Butyrometer von Kaniss mit flacher Skala zeigen Unregelmäſsigkeiten in der Meniskusb., namentlich bei Magermilch. Röhren mit runder Lichtung sind entschieden die besten. Die Ablesevorrichtung von Siedel kann zu Abweichungen bis 2% führen, da wegen der fixen Skala des App. die Röhren gleichkalibrig sein müſsten, was sie nicht sind. Von allen automatischen Abmeſsvorrichtungen halten Vff. die von Hugershoff immer noch als die besten. (Milch-Ztg. **33**. 37—38. 16/1. Zürich.) Woy.

O. Mohr, *Die Heizwertbestimmung von Brennmaterialien nach Parr.* Vf. schlieſst sich dem Urteil Langbeins (Z. f. angew. Ch. **16**. 1075; C. **1903**. II. 1470) an, daſs das Parrsche Kalorimeter technisch noch unbrauchbar sei u. empfiehlt als einzig exakte Methode der Heizwertbestimmung die Best. in der Bombe. Um mit der Parrschen Methode die durch Verbrennung in der Bombe einwandfrei festgestellten Verbrennungswärmen zu erhalten, müſste man mit 7 variablen Faktoren arbeiten. Auch die Feststellung der Gröſse $t'-t$, also der Temperaturerhöhung des Kalorimeters, die durch die Verbrennungswärme des Brennstoffs u. die Wärmeentw. bei der Absorption der Verbrennungsprodd. durch das Natriumsuperoxyd bedingt wird, ist in den meisten Fällen sehr kompliziert u. wenig genau. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 54—55. 23/1. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) Volland.

B. Swaab, *Der Apparat von Haldane. Eine neue Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft.* Vor 3 Jahren hat **John Scott Haldane** (Journal of Hygiëne **1901**. Nr. 2) einen App. zur Best. des CO_2-Gehalts der Luft beschrieben, welchen Vf. auf Grund sorgfältiger mit demselben angestellter Versuche warm empfehlen kann. Der App. (Fig. 15) ist in einem Kasten eingeschlossen, und seine wesentlichsten Teile sind die folgenden. *A* ist eine in einem Wasserbad (*W*) befindliche Gasbürette, die aus einem weiten, ungraduierten und einem engen, in 100 gleiche Teile geteilten, graduierten Teil besteht, welch letzterer genau $^1/_{100}$ des Gesamtvolumens der Bürette ausmacht; sie kann mittels des Hahnes *E* sowohl mit der Aufsenluft, wie auch mit dem Rohr *M* u. der mit 10%ig. Alkalilauge gefüllten

Absorptionspipette *D* in Verbindung gebracht werden. Der gradnierte Teil der Bürette *A* ist durch Kautschukschlauch mit dem Quecksilberreservoir *R* verbunden; dies wird mit Hilfe der Klemme *S* auf- und niedergelassen. *B* ist eine Kontrollbürette, welche durch den Hahn *K* einerseits mit der Aufsenluft, andererseits mit dem Rohr *N* verbunden werden kann; letzteres steht seinerseits in Verbindung sowohl mit der Absorptionspipette *D*, wie auch mit dem Schlauch *U* u. dem mit Lauge gefüllten Reservoir *L*. Der Schlauch *F* dient dazu, durch das Wasserbad *W* Luft hindurchzublasen und so eine gleichmäfsige Temperatur des W. herbeizuführen.

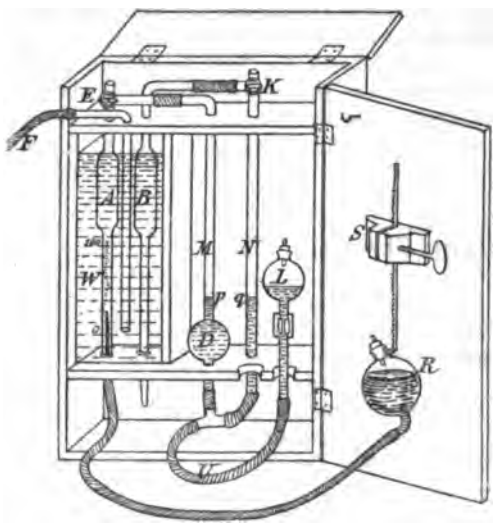


Fig. 15.

Die Ausführung der Best. geschieht wie folgt. *M* und *N* werden mit der Aufsenluft verbunden und *A* durch Heben und Wiedersinkenlassen des Reservoirs *R* mit der zu untersuchenden Luft gefüllt; danach wird *A* mit *M* und *B* mit *N* in Verbindung gebracht, das Reservoir *L* so befestigt, dafs die Lauge in *N* bis zur Marke *q* reicht, und in gleicher Weise das Reservoir *R* derart eingestellt, dafs die Fl. in *M* bis zur Marke *p* reicht. Man liest nun den Stand des Hg in der Bürette *A* ab, bringt durch 2—3-maliges Auf- und Niederlassen des Hg-Reservoirs die in *A* befindliche Luft in Berührung mit der Lauge, bringt das Flüssigkeitsniveau in *M* und *N* wieder auf seinen vorigen Stand (*p* und *q*) zurück und liest den Stand des Hg in *A* von neuem ab; die Differenz gibt an, wieviel Volumenteile CO_2 enthalten sind in 10000 Volumenteilen Luft. — Der App. ist sowohl von der Firma C. E. Müller & Co. in London (148, High Holborn), wie auch von der Firma G. B. Salm in Amsterdam zu beziehen. (Chemisch Weekblad **1**. 177—82 u. 189—92. 2/1. u. 9/1.)

Henle.

A. Wohl, *Vollständige Gasanalyse mittels Druckmessungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1412; C. **1903**. I. 1437.) Vf. hat seine Methode nunmehr auch für die Best. der schweren KW-stoffe und die Verbrennungsanalyse ausgestaltet. Zur Füllung des Gaskolbens dient die Fig. 16 abgebildete Vorrichtung. In das T-Rohr *A B C* ist bei *A* eine Metallkapillare luftdicht eingeführt, die 4—5 cm über das Ende von *C* hinausragt. An *B* ist ein Glasrohr *D* befestigt, das in einen mit W. teilweise gefüllten Kolben *F* eintaucht. Über die Kapillare wird der bei 700 mm evakuierte Gaskolben geschoben und bei *E* mit dem T-Rohr durch einen Gummischlauch verbunden. Läfst man jetzt das zu untersuchende Gas durch *A* einströmen, so wird Hahnansatz und T-Stück in Richtung der Pfeile mit diesem Gas ohne Luftzumischung gefüllt und strömt dann beim Öffnen des Kolbenhahnes in den Gaskolben ein. Die Anordnung Fig. 17 dient dazu, um die gesamte Menge des mit O oder Luft gemengten Gasrestes unter vollständiger Verbrennung in den zweiten evakuierten Gaskolben überzuführen. An das nach unten gerichtete Ende des T-Stücks *A* wird durch kapillaren Druckschlauch *D* eine 4 cm lange Glaskapillare angeschlossen, an der mit Siegellack eine zweimal umgebogene Messing-

kapillare von 1 mm lichter Weite befestigt ist. Auf den Schenkel *B* wird der Gaskolben *I* aufgesetzt, dessen Spitze unter W. taucht. Durch kapillares Öffnen des Hahnes am Kolben *II* wird das Gas unter gleichzeitiger Verbrennung in der zwischengeschobenen Platinkapillare aus *I* nach *II* übergesaugt, während W. nachsteigt. Druckmessung und Aufsaugung von CO_2 und O erfolgen wie früher.

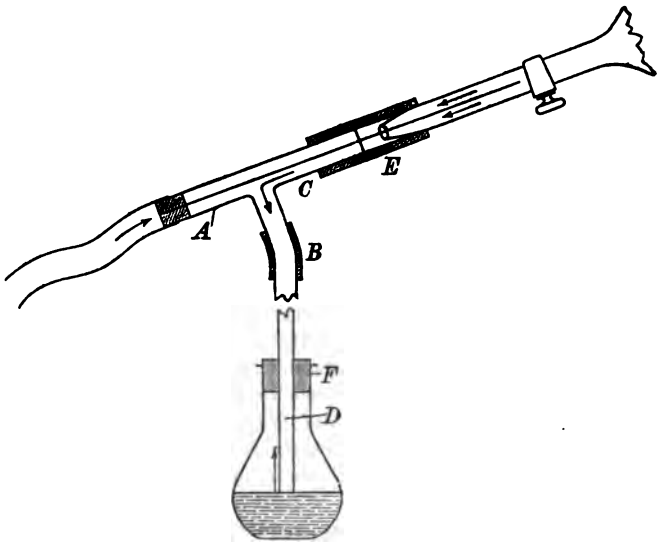


Fig. 16.

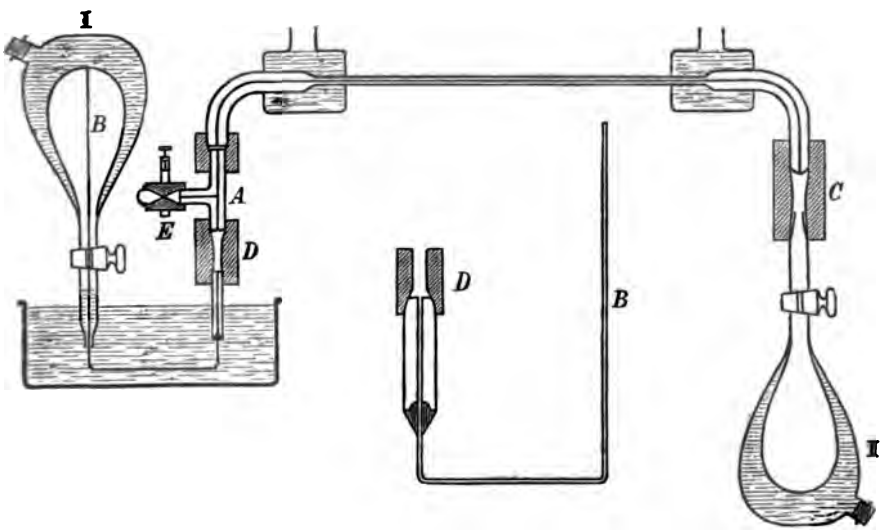


Fig. 17.

Bei der Verbrennung von H ist der Hahn des Kolbens *II* so zu stellen, daſs Überströmen u. Verbrennen des Gases in etwa einer Minute erledigt werden. Bei der Best. von CO ist die Löslichkeit von CO_2 in W. zu berücksichtigen, weshalb

man nur $^1/_2$ ccm evakuiertes W. in den Kolben eintreten lassen darf. Zur Vermeidung der Absorption von CO_2 an feuchten Glaswänden ist es nötig, den Gaskolben fast trocken zu verwenden. Zur Absorption der schweren KW-stoffe dienten 10—15 ccm rauchende H_2SO_4 von etwa 7% Schwefelsäureanhydridgehalt. Bezüglich der weiteren Einzelheiten, die Vf. an einer vollständigen Leuchtgasanalyse klarlegt, muſs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 433—51. 6/2. [28/1.] I. Berl. Univ.-Lab.) WOY.

A. Wohl, *Über die Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen.* Gelegentlich der Prüfung seiner Methode (s. vorsteh. Ref.) mit reinem CO hat Vf. die Beobachtung gemacht, daſs nach Beseitigung aller erkennbaren Fehlerquellen bei ein u. derselben Analyse erheblich untereinander abweichende Zahlen erhalten wurden. Im Mittel wurden statt 100% CO berechnet aus dem verbrauchten O 99,8%, der gebildeten CO_2 99,1%, aus der Kontraktion 101,1%. Diese Unterschiede haben sich als Folge der Ungenauigkeit der üblichen Berechnungsart aufgeklärt. Für gasometrische Beziehungen zwischen H, O, CO und CH_4 darf die AVOGADROsche Regel als allenfalls genau gelten, da die Abweichungen 0,2% nicht übersteigen. Für CO_2 trifft diese Voraussetzung aber nicht zu, da hier die Differenz der Molekularvoll. bezogen auf CO = 0,6%, auf CH_4 0,8% beträgt. Auſser der Hauptzusammenziehung bei der Verbrennung, welche die AVOGADROsche Regel fordert, tritt also bei der Verbrennung von CO noch eine weitere Zusammenziehung um 0,6% des vorhandenen CO_2-Vol. ein, so daſs man bei Berechnung des CO aus der Kontraktion 1,2% zu viel finden muſs. Ebenso muſs man für die richtige Berechnung von CO aus dem durch Absorption bestimmten CO_2-Vol. statt der direkt gefundenen Zahl einen um 0,6% erhöhten Wert verwenden. Es ergibt sich die allgemeine Forderung, daſs, soweit Gase in Betracht kommen, die der AVOGADROschen Regel nicht streng gehorchen, Voll.-Gleichungen nur unter Berücksichtigung des experimentell gefundenen, wirklichen Molekularvol. aufgestellt werden dürfen. Ist k die Kontraktion, CO_2 die gebildete Kohlensäure, O der Sauerstoffverbrauch, so sind die richtigen Faktoren H = 0,6670 K = 2,0034 O [+ 0,2%], CO = 1,9760 K [— 1,2%] = 1,0061 CO_2 [+ 0,6%] = 2 O, Methan = 0,4990 K = 1,0082 CO_2 [+ 0,8%] = 0,501 O. Unter Zugrundelegung dieser Grundgleichungen erhält man in rechnerisch etwas vereinfachter Form die Formeln:

$$H = K - O - 0{,}006\ CO_2 \qquad CO = {}^1/_2K - O + {}^3/_4CO_2 + 0{,}006\ CO_2$$
$$CH_4 = -{}^1/_2K + O - {}^1/_2CO_2.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 429—33. 6/2. [28/1.] I. Berl. Univ.-Lab.) WOY.

C. Lenormand, *Bestimmung der organischen Substanz im Wasser. Unzulässigkeit des Filtrierens durch Papier vor der Analyse.* (Vgl. C. **1903**. II. 738.) Vf. hat konstatiert, daſs durch das Filtrieren von Salz- oder Süſswasser durch Papierfilter der Gehalt des W. an organischer Substanz vermehrt wird, daſs ferner dasselbe Filter, wenn es mit ein und demselben W. mehrmals gewaschen wird, immer weniger organische Substanz an dasselbe abgibt, daſs es aber sehr häufigen Auswaschens bedarf, um zu konstanten u. genauen Resultaten zu gelangen. Es folgt daraus, daſs man ein W. vor der Analyse nicht filtrieren, sondern lediglich absetzen lassen soll. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 139—41. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Hans Friedenthal, *Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren.* Benutzt man eine Reihe von Indikatoren, saure und basische, mit verschiedenen Dissoziationskonstanten, so kann man den Gehalt an H'-Ionen schnell und sicher bestimmen, was sonst nur mit komplizierten physikalisch-chemischen

Methoden möglich ist. Vf. stellt eine Stufenreihe von Lsgg. mit verschiedener H·-Konzentration her [2-n. H· = 6,034 n. HCl, 1-n. H· = 1,35 n. HCl, 0,1—0,0001 n. H· aus entsprechenden HCl-Lsgg., 1×10^{-5} n. H· = 0,059 n. Borsäure, 1×10^{-6} n. H· = 0,000588 n. Borsäure, 1×10^{-7} n. H· (s. unten). 1×10^{-8} u. 1×10^{-9} n. H· = 0,00204, bezw. 0,204 n. Anilin, und die nächstfolgenden Potenzen aus 0,0001 . . . 0,38 u. 3,8 n. KOH (= 1×10^{-14}, bezw. 5×10^{-5} n. H·)]. Reinstes W., Lsgg. von Nichtelektrolyten und von Salzen, die aus gleich starken SS. und Basen gebildet sind, oder Lsgg. von starken Basen mit einem Überschuſs schwacher S. und dgl. haben eine H·-Konzentration von 1×10^{-7}. 21 der gebräuchlichsten Indikatoren werden in vergleichbaren Mengen mit obigen Standardlsgg. geeicht. Man erhält korrekte Resultate, wenn man Lsgg., deren H·-Gehalt unter 1×10^{-7} liegt, mit Indikatorbasen, die anderen mit Indikatorsäuren untersucht. In der Nähe des Neutralpunktes ist die Färbung durch Salzb. von der Stärke des salzbildenden Elektrolyten abhängig. Man muſs sich also vor der Prüfung der Rk. durch Indikatoren über die Anwesenheit schwacher Elektrolyte orientieren. Durch Mischung von 1-n. Lsgg. von NaH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 kann man sich eine leicht reproduzierbare Skala von schwach sauren bis zu schwach basischen Lsgg. herstellen. (5×10^{-5} n. H· bis 1×10^{-9} n. H·.) Solche Lsgg. werden mit den gebräuchlichsten Indikatoren untersucht.

Durch Vergleich mit diesen Lsgg. läſst sich leicht feststellen, daſs die Rk. der meisten tierischen Fll. (Milch, Galle, Serum, Speichel, Sperma etc.) tatsächlich *neutral* ist, weil das starke Alkali durch einen Überschuſs von schwacher S. neutralisiert ist. Die Indikatoren können, wenn ihre Dissociationskonstanten bekannt sind, zur schnellen Bestimmung der Dissociationskonstanten schwacher Elektrolyte benutzt werden. Die Nachprüfung des H·-Ionengehaltes der Standardlsgg. mittels Gasketten ist in Arbeit. (Z. f. Elektrochemie **10**. 113—19. 19/2. [14/1.] Berlin.)

W. A. Roth-Berlin.

Dioscoride Vitali, *Über die antiseptische und physiologische Wirkung der Persulfate und über ihren Nachweis in Vergiftungsfällen.* (Vgl. Vf., Boll. Chim. Farm. **42**. 273; C. **1903**. II. 312.) Entgegen Moreau (Apoth.-Ztg. **16**. 383; C. **1901**. II. 56) ist das antiseptische Vermögen der Persulfate nur gering, und wirken sie in etwas gröſseren Dosen giftig. So zeigte in einer Harnprobe Kaliumpersulfat eine antiseptische Wirkung gegen den Harnstoffbacillus, aber nicht gegen Schimmelpilze, u. beruht diese Wirkung wahrscheinlich auf der aus dem Persulfat bei Ggw. von W. frei werdenden H_2SO_4. Das Persulfat selbst lieſs sich im Harn auf folgende Weise erkennen: a) KJ macht Jod in der Kälte frei und auch nach Einengen des Harns. — b) Neutrales Bleiacetat gibt einen Nd., dessen Filtrat beim Erhitzen wieder ausfällt und schlieſslich sich gelb färbt. — c) Basisches Bleiacetat erzeugt einen Nd., der bei Behandlung mit Essigsäure und Guajakharztinktur sich blau färbt. — d) Überschüssiges $BaCl_2$ bildet einen Nd., dessen Filtrat beim Erhitzen sich von neuem trübt. — e) H_2S-Lsg. gibt beim Erhitzen eine Trübung. — f) Bei Zusatz von $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 und Ä. färbt sich dieser intensiv blau. — g) Beim Erhitzen mit Spuren von Anilin tritt eine braunschwarze Färbung auf. — h) Strychninnitrat gibt besonders beim Schütteln der Fl. einen kristallinischen Nd. — i) Mit Guajakharztinktur tritt beim Erhitzen eine intensive Blaufärbung ein. — Gegen Fäulnisbakterien ist die antiseptische Wirkung des Persulfats auch nur gering, wie Verss. von Luigi Boriani ergaben. Nach Ivo Novi und Giuseppe Bellei kann Persulfat in gröſseren Dosen tödlich wirken. Dasselbe erleidet schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Ggw. von NaCl folgende Zerss.:

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O,$$
$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl,$$
$$2HCl + O = H_2O + Cl_2,$$

und können ähnliche Rkk. wohl auch im Organismus angenommen werden. Jedenfalls zers. sich das einmal in den tierischen Kreislauf gelangte Kaliumpersulfat und läßt sich weder im Blut, noch in den Eingeweiden oder im Harn nachweisen. In Vergiftungsfällen wird man daher die Unters. vor allem auf das Ausgebrochene — bei Persulfatvergiftungen tritt Erbrechen anscheinend immer ein — ausdehnen müssen. — In einer Anmerkung verweist Vf. auf die mit seinen eigenen Unterss. im Einklang stehende Beobachtung von BIFALINI (Arch. di Farmacologia sperim. e scienze affini 2), nach dem eine titrierte Lsg. von Natrium- u. Ammoniumpersulfat ein vortreffliches Gegenmittel bei Strychninvergiftungen ist. (Boll. Chim. Farm. **43**. 5—11. Januar.) ROTH-Breslau.

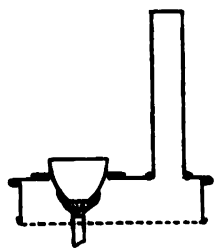


Fig. 18.

Otto Pfeifer, *Zur Schwefelbestimmung nach Eschka.* Vf. benutzt seit mehr als Jahresfrist bei dem ESCHKAschen Verfahren einen ähnlichen Glühofen (Figur 18) wie WIELICENUS (S. 418). Auch bei einem Schwefelgehalt des benutzten Leuchtgases von 60—90 g in 100 cbm u. 8-stünd. Glühen nahm das ESCHKAsche Gemisch keine Spur Schwefelsäure auf. Der App. ist aus dünnem Eisenblech gefertigt, ein aus Asbestpappe gestanzter Ring dichtet die Tiegelöffnung. Das ESCHKAsche Verf. ist auch zur Best. des Vulkanisationsschwefels in Kautschuk sehr gut brauchbar. (Chem.-Ztg. **28**. 38. 13/1. Magdeburg. Städt. Gas- u. Wasserwerke.) WOY.

J. Pontius, *Eine neue chlorometrische Methode.* Man wägt 7,1 g Chlorkalk ab, zerreibt, verdünnt auf 1 l, gibt in ein Titrationsgefäfs etwa 3 g $NaHCO_3$, läßt 50 ccm der Lsg. ein, gibt noch 1—2 ccm der Stärkelsg. zu und titriert direkt mit einer KJ-Lsg. (2,7667 g KJ : 1 l) bis zur bleibenden Blaufärbung. Das sich nähernde Ende der Titration läßt sich aus der Art des Verschwindens der Färbungen gut erkennen. Auf die Reinheit des verwendeten KJ ist besonders zu achten. Auch bei Bleichfl., NaCl, Eau de Javelle u. s. w. ist diese Methode der Best. des wirksamen Chlors anwendbar. Nur mufs man, wenn diese Fll. freies und kohlensaures Alkali enthalten, dieses vorher abstumpfen und die unterchlorige S. frei machen, wozu sich eine Zugabe von k. gesättigter Borsäurelsg. (20 ccm) sehr gut eignet. Mufs man aus irgend einem Grunde mit verdünnteren Lsgg. arbeiten, so sind auf je 100 ccm Fl. 9—10 g $NaHCO_3$ zuzusetzen, 1 ccm KJ-Lsg. = 3,55 mg Cl. (Chem.-Ztg. **28**. 59—60. 20/1. Moskau.) WOY.

Karl Daniel, *Über quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden. Kritische Untersuchungen über das Verfahren von Wöhler-Fresenius.* Verschiedene Angaben der Literatur und die eigene Beobachtung, dafs SiO_2 in Quarz erst nach dem Aufschliefsen mit $Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3$ als SiF_4 nachgewiesen werden konnte, veranlafsten den Vf., den Einfluß der Kieselsäuremodifikationen und Silikate auf den Verlauf der WÖHLER-FRESENIUSschen Zers.-Rk. zu ermitteln. Die Apparatur bestand aus zwei Teilen, den Zers.- und den Absorptionsgefäfsen. Jene sind zwei 30 ccm fassende Erlenmeyerkölbchen mit Glasverschlüssen u. miteinander durch ein Knierohr verbunden, das im zweiten bis fast zum Boden geht. Diese bestehen aus einer unten mit einigen Öffnungen versehenen Glasröhre, die ganz mit solchen Perlen gefüllt ist, und durch den Glasstopfen eines Rundkolbens mit sehr weitem Hals in dessen H_2SO_4-Niveau unten eintaucht. Seine Ableitungsröhre steht durch ein gerades $CaCl_2$-Rohr mit einem W. enthaltenden Absorptionsgefäfs für SiF_4 in

Verb. Durch das ganze System kann aus einem Gasometer Luft in regulierbarer Menge geleitet werden. Wichtig ist, daſs die Zers.-Gefäſse während der Verss. geschüttelt werden. In das erste Kölbchen wird ca. 0,1 g CaF_2 (entsprechend 70 mg SiF_4), und ca. die 10-fache Menge Bergkristallpulver, in das zweite Kölbchen ca. 25 ccm H_2SO_4 gegeben, und diese durch Erzeugung eines Minderdruckes im ersten Kölbchen zum Teil in dieses gedrückt. Nun verbindet man mit dem Absorptionsgefäſs, mischt durch Schütteln in der Kälte u. leitet die Rk. durch gelindes Erwärmen des ersten Kölbchens ein. Nach einer Stunde wird stärker erhitzt u. möglichst vermieden, daſs SO_3-Dämpfe in das Kondensationskölbchen gelangen. Nach beendigter Rk. läſst man unter Luftzuführung (kein Luftstrom) erkalten und führt, wenn die SO_3-Nebel verschwunden sind, SiF_4 durch einen Luftstrom aus dem Apparat. Die Wägungsdifferenz vor und nach der Best. gibt die nötigen analytischen Daten; Vf. nennt sie die Restmethode. Eine Best. dauert 1—3 Stunden. Über die weiteren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Bei Verwendung von kristallisiertem Kaliumsilikat, Natronglas, Bimsstein fielen die Resultate durchweg zu niedrig aus; mit gefällter und geglühter Kieselsäure gingen statt 70 mg SiF_4 sogar nur 4—5 mg über. Dagegen gelang vollständige Überführung einer als Fluorid gegebenen Fluormenge, wenn HF mit reinstem Quarz reagieren konnte. Erfahrungsgemäſs fällt das Resultat immer etwas zu hoch aus, jedoch kann in den meisten Fällen von der Ermittlung der Korrektionsgröſse abgesehen und sie einfach mit 0,5 mg in Rechnung gebracht werden. Für den praktischen Gebrauch muſs der oben beschriebene App. modifiziert werden, damit mit gröſseren Mengen gearbeitet werden kann. Das Zersetzungs- und Kondensationssystem ist im Prinzip dasselbe; das Absorptionssystem schlieſst sich im ganzen der von FRESENIUS getroffenen Anordnung an. Für das Verf. handelte es sich jetzt darum, festzustellen, ob ein Luftstrom, nachdem er den ersten Teil des mit H_2SO_4 beschickten Apparates passiert hat, wägbare Stoffe in das Absorptionssystem überführt, und wie dieser Fehler vermieden oder eliminiert werden kann. Die hierauf gerichteten Verss. lehrten, daſs trotz Vorschaltung eines mit CuO gefüllten glühenden Porzellanrohres zuerst durch 2 l Luft in der Stunde das Gewicht des Absorptionsgefäſses um 1,8 mg vergröſsert wurde. Wiederholte man den Vers. unmittelbar anschlieſsend, so betrug die Zunahme nur 0,8 mg und wurde mit 0,3 mg schlieſslich konstant. Dadurch ist der Weg zur Eliminierung des nach FRESENIUS vorhandenen Fehlers vorgezeichnet. Zu dem Zweck erhitzt man H_2SO_4 im Zersetzungsgefäſs zum Sieden, kühlt im Luftstrom ab, erhitzt wieder u. leitet 2 l Luft durch den App. Dann nimmt man die Absorptionsgefäſse ab und wägt sie nach dem Abkühlen. Hierauf schlieſst man sie wieder an und bringt in den Zersetzungskolben mittels eines Glastrichters das bereitgestellte Quarzpulver und auf die H_2SO_4 ein schwimmendes Glasschälchen mit der zu zers. Substanz. Wenn man jetzt den Glasstopfen wieder einsetzt, dann kippt das Luftzuleitungsrohr des Schälchen um und bringt seinen Inhalt mit der H_2SO_4 in Berührung. Durch Schütteln mischt man innig und erhitzt allmählig bis 290° und nach einer Stunde zu lebhaftem Kochen. Während des folgenden Abkühlens läſst man Luft zutreten, bis SO_3-Nebel verschwunden sind. Dann wird wieder gekocht und nach völligem Verschwinden der Nebel 2 l Luft in raschem Strome durchgeleitet. In etwa 3 Stdn. wird eine Best. durchgeführt. Alle Resultate sind mit nur geringen Fehlbeträgen behaftet, deren Ursache noch nicht erkannt ist.

Anhang. Die auffällige Erscheinung, daſs HF langsamer mit Quarz als mit gefällter Kieselsäure reagiert, daſs aber das mit jenem gewonnene SiF_4 dem Gewicht nach gut mit dem berechneten übereinstimmt, während mit dieser bedeutende Fehlbeträge beobachtet werden, erklärt Vf. durch die Existenz einer nicht flüchtigen, auch noch nicht isolierten Verb etwa O=Si=F_2. In diesem Sinne ist die Formulierung für *Topas* F_2=Si=(O·Al=O)$_2$ nicht unwahrscheinlich.

Zum qualitativen Nachweis von *Fluor* in 1 mg CaF_2 benutzt Vf. ein Röhrchen von 4 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Dieses ist mit einem Stopfen verschließbar, der einen am unteren Ende etwas breiter gedrückten, mit Asphaltlack überzogenen Glasstab trägt. Die zu prüfende Substanz wird mit der dreifachen Menge Quarzpulver und mit konz. H_2SO_4 zum dünnen Brei angerührt. Wenn man gelinde erwärmt, so wird anwesendes F durch einen weißen Saum von Kieselsäurehydrat um den am Glasstab hängenden W.-Tropfen erkennbar. Zum Nachweis von *Kieselsäure* ist es immer vorteilhaft, die Probe mit K_2—Na_2CO_3 aufzuschließen u. mit CaF_2, $MgCO_3$, H_2SO_4 in einem kleinen Platintiegel zu vermischen, an dessen mit Asphaltlack überzogenen Deckel ein Tropfen W. hängt. SiO_2 wird wieder an dem auftretenden Saum erkannt. 5 mg Quarz lassen noch einen deutlichen Nachweis zu. (Z. f. anorg Ch. **38**. 257—306. 2/2. 1904. [12/11. 1903.] München. Anorg. chem. Lab. d. kgl. tech. Hochsch.) MEUSSER.

Robert Banks Gibson, *Die Bestimmung von Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.* BEGER, FINGERLING und MORGAN (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 329; C. **1903**. II. 806) und MALFATTI (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 467; C. **1903**. II. 965) haben gezeigt, daß im Kreatin, Kreatinin und Guanidin entgegen den Angaben von KUTSCHER und STEUDEL (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 12; C. **1903**. II. 463) N nach der KJELDAHLschen Methode genau bestimmt werden kann. Vf. veröffentlicht die Resultate einer Reihe von N-Bestst. in Harnsäure, Hippursäure, Leucin, Tyrosin, Urethan, Thioharnstoff, Phenylmethyloxypyrimidin, Aminobenzoesäure und Kaseïnogen nach der GUNNINGschen Modifikation der KJELDAHLschen Methode (Zusatz von K_2SO_4, Erhitzungsdauer 1—3 Stunden), welche die Zuverlässigkeit dieser Methode beweisen. Wie SÖRENSEN u. PEDERSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 513; C. **1903**. II. 1256) hält Vf. eine zu kurze Erhitzungsdauer für die Ursache der Mißerfolge von KUTSCHER u. STEUDEL. Wenn die Zers. der zu analysierenden Substanzen mit genügender Sorgfalt durchgeführt wird, gibt die KJELDAHLsche Methode gleichmäßig befriedigende Resultate, doch müssen dieselben bei Substanzen unbekannter Struktur durch Bestst. nach anderen Methoden sichergestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 105—10. Jan. 1904. [11/11. 1903.] Sheffield Lab. of Physiolog. Chemistry. Yale Univ.) ALEXANDER.

Oskar Simmersbach, *Die Bewertung von Hochofen- und Gießereikoks.* Das Schwergewicht bei der Bewertung von Koks wird zunächst auf seine Festigkeit gelegt, insofern hiervon vor allem seine Verwendung als Schmelzkoks abhängt. Die Festigkeit des Koks kennzeichnet sich in der Stärke seiner Porenwände, d. h. der Kokssubstanz. Die Menge des Koksstaubs am Empfangsorte sollte bei gutem Koks nicht mehr als 6% betragen. Im Hoch- wie im Kupolofen ist nur ein Brennstoff von größtmöglicher Festigkeit rentabel, aus Gründen, die Vf. näher darlegt. Von zwei Kokssorten mit gleicher Festigkeit und ungleicher Porosität verdient jedenfalls der dichtere Koks eine höhere Bewertung für den Kupolofenprozeß, wohingegen bei Anwendung des poröseren Koks im Hochofen der Koksverbrauch sinken wird. Bei der chemischen Analyse des Koks wird im allgemeinen nur auf Asche und Feuchtigkeit gesehen, die durch Verringerung des Brennstoffgehalts direkt den Wert des Koks vermindern. Der Aschengehalt soll bei Hochofenkoks unter 9%, bei Gießereikoks unter 7% betragen, da sonst große Mehrkosten entstehen, die Feuchtigkeit nicht 4% übersteigen. Von Nachteil ist in betriebstechnischer Hinsicht auch der S-Gehalt des Koks, der beim Hochofenkoks nicht über 3—3½% und beim Gießereikoks nicht über 0,075% betragen darf. Man wird allerdings durch Zusatz von etwa 1% Manganerz selbst Koks mit 2% S im Kupolofen verschmelzen können, ohne daß der Guß S aufnimmt. Beim Erblasen

phosphorsaurer Roheisensorten hat man auch noch den P-Gehalt des Koks, der unter 0,02% liegen soll, zu berücksichtigen. Jedenfalls sollte die Hochofenindustrie darauf bedacht sein, dem Kokskauf die Analyse zu Grunde zu legen, um Verluste zu vermeiden, die für Deutschlands Roheisenerzeugung in die Millionen Mark gehen. Bei der Probenahme müssen zu einer richtigen Durchschnittsanalyse immer ganze Koksstücke genommen werden. (Stahl u. Eisen **24**. 157—63. 1/2.)

ROTH-Breslau.

K. Jacobi, *Schnelle Bestimmung von Borsäure in Borax.* Die bekannte Methode zur Titration von Borsäure bei Ggw. von Glycerin beruht darauf, dafs Borsäure enthaltende Lagg., besonders bei Ggw. von Glycerin, gegen Methylorange neutral, aber gegen Phenolphtaleïn sauer reagieren. Bei der Titration mit Alkali wird die Lag. neutral, wenn die Borsäure in ein Metaborat ($K_2B_2O_4$) umgewandelt ist. Vf. fand, dafs sich bei Ggw. von Glycerin eine Boraxlsg. ebenso verhält, wie freie Borsäure. Zur Neutralisation ist halb so viel Alkali erforderlich, wie bei freier Borsäure. Die Titrationsgleichung ist: $Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 2Na_2B_2O_4 + H_2O$. Ausführungsweise: 2—4 g Borax werden in W. gelöst, überschüssiges Glycerin und einige Tropfen Phenolphtaleïn zugefügt und mit $^1/_2$-n. KOH titriert. Von den verbrauchten ccm wird die Korrektur für Glycerin abgezogen und mit 0,0175 multipliziert. Das Prod. ist die Hälfte der Gesamtborsäuremenge. Carbonate beeinflussen die Endrk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 91—92. Jan. 1904. [15/11. 1903.].)

ALEXANDER.

F. Mylius und **A. Meusser**, *Über die Bestimmung der Borsäure als Phosphat.* Von der Verb. BPO_4 existieren mehrere zum Teil wasserhaltige Formen, die sich durch die Verseifungsgeschwindigkeit unterscheiden und aus H_2SO_4 oder Essigsäure oder dessen Anhydrid gefällt werden können. Die leicht verseifbaren Modifikationen werden durch Erhitzen auf 400° gegen W. sehr stabil. Erhitzen auf Weifsglut bewirkt Kristallisation und Sublimation. Beim Eindampfen wss. Lagg. von Borsäure und Phosphorsäure kristallisiert zuerst Borsäure aus u. reagiert erst mit der Phosphorsäure, wenn das W. verjagt ist. H_3PO_4 schützt indessen mehr wie andere SS. die H_3BO_3 vor Verflüchtigung mit Dämpfen des W., doch mufs NH_3 zugegeben werden, wenn die letztere vollständig zurückbleiben soll. Von überschüssiger H_3PO_4 kann man entstandenes BPO_4 durch Erhitzen im Wasserdampfstrom befreien. Durch kombinierte Anwendung von NH_3 mit H_3PO_4 und Erhitzen im Wasserdampf erhält man reines BPO_4, wodurch ein Weg zur quantitativen Best. der H_3BO_3 angedeutet ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 397—401. 6/2. 15/1. Charlottenburg. Phys.-Tech. Reichsanstalt.)

MEUSSER.

K. Jacobi, *Bestimmung von Alkalien bei Gegenwart von Boraten.* 2 g der Probe werden in HCl gelöst, zur Trockne verdampft u. eine Stunde lang erwärmt. Nach dem Abkühlen wird verd. HCl zugefügt, zum Sieden erhitzt und von SiO_2 abfiltriert. Fe und Al werden durch überschüssiges NH_3, Ca durch Ammoniumoxalat gefällt. Mg wird durch Ammoniumphosphat gefällt und das überschüssige Phosphat entfernt durch Zusatz von $FeCl_3$ und Ausfällen des gebildeten Ferriphosphats und des überschüssigen $FeCl_3$ durch NH_3. Im allgemeinen sind bei Ggw. gröfserer Mengen von Boraten keine anderen Basen, als die erwähnten, zugegen. Sind Sulfate vorhanden, so mufs die H_2SO_4 in einer gesonderten Probe bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden. Nach dem Ausfällen der Basen wird die Lag. einmal mit 40—50 ccm und ein zweites Mal mit 20 ccm konz. HNO_3 zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird zweimal in konz. HCl aufgenommen und zur Trockne verdampft. Nach dem 2. Eindampfen wird W. zugefügt, zum Sieden erhitzt, in eine tarierte Platinschale filtriert und langsam zur Trockne verdampft. Dann wird die (bedeckte) Schale ganz allmählich auf starke Rotglut

erhitzt und diese 10 Minuten lang erhalten. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wird gewogen. Der Rückstand besteht aus B_2O_3, NaCl(KCl) und $Na_2B_2O_4$, das durch Einw. von NaCl auf H_2BO_3 bei hoher Temperatur entsteht. Der gewogene Inhalt der Schale wird in h. W. gelöst u. $Na_2B_2O_4$ durch Titration mit $^1/_2$-n. H_2SO_4, Methylorange als Indikator, bestimmt. Dann wird der Gesamtborsäuregehalt durch Titration mit $^1/_2$-n. KOH bei Ggw. von Glycerin, Phenolphtaleïn als Indikator, ermittelt. Die Summe von Borsäure und Na_2O (im Borat), abgezogen von dem Gesamtgewicht des Schaleninhaltes, gibt das Gewicht von NaCl, aus dem Na_2O (durch Multiplikation mit 0,53077) berechnet und zu der durch Titration ermittelten Menge Na_2O addiert wird. Ist K zugegen, so muſs dies in einer gesonderten Menge bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 88—91. Jan. 1904. [15/9. 1903.].)

ALEXANDER.

P. Heermann, *Über die Bestimmung geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen.* Vf. hält die meisten der bisher üblichen u. auch in die Handbücher übernommenen Methoden für mangelhaft, ja grundsätzlich unzulässig. Insbesondere kritisiert er die Alkohol-Phenolphtaleïnmethode, die Eindampfungs-, die Filtrationsmethoden, sowie die Verff. von MOFFIT und DIETERICH. Frei von grundsätzlichen Fehlern sei Vfs. modifizierte Aussalzmethode (Färbereichemische Unterss. S. 101). Er hat sie noch weiterhin in folgender Weise verbessert: Je nach der Alkalität werden 5—10 g Seife in etwa 250 ccm frisch ausgekochtem, destilliertem W. gel. u. 10—15 ccm einer neutralen Chlorbariumlsg., 300 g : 1 l, zugegeben. Die Barytseife ballt sich durch Erwärmen zusammen, die klare Fl. dekantiert man ohne Filtration ab oder filtriert sie durch ein mit frisch ausgekochtem W. ausgewaschenes Faltenfilter, wäscht nach und titriert die gesamte Fl. mit $^1/_{10}$-n. Säure, HCl oder H_2SO_4, Phenolphtaleïn als Indikator. Die Methode empfiehlt sich ganz besonders zur Best. ganz geringer Alkalimengen. Zur Best. der Na_2CO_3 salzt man entweder die Seife durch NaCl nach Vfs. Weise aus, titriert das Filtrat direkt mit Methylorange als Indikator u. zieht den gesondert für NaOH gefundenen Wert ab, oder besser noch, man löst die fein geschabte, getrocknete Seife in absolutem A., leitet CO_2 bis zur Sättigung des NaOH ein, filtriert, wäscht mit k. absolutem A. aus, löst den Filterinhalt dann mit h. W. und titriert mit Methylorange als Indikator. Zum qualitativen Nachweis von freiem Alkali ist Hg-Chlorid besser als das Nitrat. (Chem.-Ztg. **28**. 53. 16/1. u. 60—61. 20/1.)

WOY.

Alfred N. Clark, *Die Umwandlung von Calciumoxalat in das Sulfat.* Bei der üblichen Art der Umwandlung des Calciumoxalatnds. in $CaSO_4$ durch direktes Erhitzen mit H_2SO_4 im Platintiegel können leicht durch Spritzen Verluste entstehen. Dies kann dadurch vermieden werden, daſs der Platintiegel in einen ca. $^1/_2$ Zoll im Durchmesser gröſseren und mit Asbestpulver oder Gips gefüllten Porzellantiegel so weit eingesetzt wird, daſs die Böden ca. $^1/_4$ Zoll voneinander entfernt bleiben. Wird nun der Platintiegel lose bedeckt und der Porzellantiegel der vollen Bunsenflamme ausgesetzt, so wird der obere Teil des Platintiegels zuerst erhitzt und bleibt heiſser als der Boden, so daſs die überschüssige S. von oben her und ohne Spritzen verdampft. Wenn die überschüssige S. (in ca. 1 Minute) ausgetrieben ist, wird der Platintiegel direkt auf Rotglut erhitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 110 bis 111. Jan.)

ALEXANDER.

L. Carcano u. R. Namias, *Über die volumetrische Bestimmung des Eisens im Ferrizustande.* Die auf der Rk. $Fe_2Cl_6 + 2KJ = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2$ beruhende Methode ist, entgegen FRESENIUS, nicht genau, und zwar hauptsächlich deshalb nicht, weil entsprechend der Gleichung:

$$2FeCl_2 + 2HCl + J_2 = Fe_2Cl_6 + 2HJ$$

eine Umsetzung stattfinden kann. Man muſs daher das Jod der Einw. möglichst entziehen, was am besten nach den Vff. in folgender Weise geschehen kann: Die eisenhaltige, mit HNO_3 oxydierte Lsg. wird mit überschüssiger HCl zur Trockne verdampft, verd., bis die Lsg. etwa 1—2% Eisen enthält, mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit konz. HCl, bis die Lsg. 5—10% davon enthält, und mit etwa 2 g KJ versetzt. Nach einigem Stehen fügt man 5—10 g Chlf. hinzu und bestimmt das freie Jod mittels einer titrierten Natriumhyposulfitlsg. bei Ggw. von Stärke, wobei man auch stets einen Blankovers. machen muſs. Die mitgeteilten Beleganalysen an einem Klavierdraht ergaben sehr genaue Zahlen bei einem 19-stündigen Stehen der Probe vor dem Zusatz des Chlf. (Boll. Chim. Farm. **43**. 54—56. Januar. Privatlab. von R. Namias.) Roth-Breslau.

A. Wohl, *Bestimmung des Metallgehaltes in Zinkstaub.* Zur Best. des Metallgehaltes in Zinkstaub aus dem durch HCl entwickelten H-Vol. benutzt de Koninck (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 112; C. **1903**. II. 521) einen besonderen App. Noch geeigneter ist Vfs. gasvolumetrisches Verf., wie er es für die Best. von CO_2 in festen Carbonaten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1420; C. **1903**. I. 1437) beschrieben hat. Der Gaskolben wird für 100 ccm mit 0,1788 g Substanz, für ein Vol. V mit 0,1788 V/g Substanz beschickt, auf 700 mm Minderdruck gebracht, u. nach Füllung des Hahnansatzes mit W. werden 5 ccm HCl, D. 1,1, denen zuvor ein Tropfen einer Platinchloridlsg. von 0,5% Pt zugegeben war, eingesaugt. Nach Lsg. des Zinks und Einstellung der Anfangstemperatur wird der Minderdruck p am Manometer bestimmt, wobei die Flüssigkeitssäule im Hahnansatz bei einer Länge desselben von 6 cm gerade durch die Tensionsdifferenz für die vorgeschriebene HCl ausgeglichen wird. Der %-Gehalt ist $(700 - p) \times 2$, falls genau das für den Kolben berechnete Normalgewicht a abgewogen ist. Werden statt dessen b g abgewogen, so ist der %-Gehalt $(700 - p) \times 2 \times \frac{a}{b}$. Abweichungen der Temperatur von 20° werden wie immer korrigiert mit $^1/_{300}$ des gefundenen %-Gehaltes pro Grad u. entgegengesetztem Vorzeichen von Abweichung der Korrektur. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 451—53. 6/2. [28/1.] I. Berl. Univ.-Lab.) Woy.

Carl Goldschmidt, *Über Reaktion mit Formaldehyd.* Bei der Einw. von Formaldehyd auf Dimethylanilin in alkoh. Lsg. scheiden sich bei mehrtägigem Stehen Blättchen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan aus. Aus Methyldiphenylamin, Formaldehyd und HCl bildet sich ein hochschmelzender Anhydroalkohol, der in den Solvenzien unl. ist; beim Stehen an der Luft färbt er sich blau, beim Kochen mit Oxydationsmitteln entsteht ein blaues Harz. (Chem.-Ztg. **28**. 59. 20/1. Genf.) Woy.

Ferdinand Ulzer, *Jahresbericht der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe in Wien über das Jahr 1903. Brikett*proben „Kraft" hatten 8,28% W., 61,72% C, 2,76% H, 2,53% S, 15,29% Asche, 9,42% O + N, Heizwert nach Schwackhöfer 5346 Kalorien. Brikettproben „Ilse" hatten 12,44% W., 53,19% C, 3,74% H, 0,94% S, 5,67% Asche, 24,02% O + N, Heizwert 4256 Kalorien. Feuchter *Brenntorf* hatte 61,79% W., 17,92% C, 2,17% H, 4,55% Asche, 0,28% S, 13,29% O + N, Heizwert der feuchten Probe 1128, der getrockneten 3920 Kalorien. *Calciumcarbid* gab pro kg an flüchtigen Verunreinigungen 0,202 g P, 0,211 g S, was einem Gehalte des Rohacetylens an 0,048 Vol.-% PH_3 und 0,048% H_2S entsprechen würde. Ein *Blitzpulver* von silberweiſser Farbe bestand aus Mg, $KClO_3$, geringen Mengen Al u. Fe, ein schwarzbraunes aus Mg, Braunstein, $KClO_3$. 2 Proben *Harzleim* bestanden aus 29,5—37,1% W., 40,7—41,5% Harzseife und 29,7—21,1% freiem Harz.

Braune Flecken auf dunkelblaugrauem Militärmanteltuch waren durch Schimmelpilze verursacht. *Putztücher* waren zur Erhöhung des Putzeffektes mit 15% Ceresin oder Paraffin imprägniert. Ein *„Korallrotfluſs“* war basisches Bleisilikat, das *Haarfärbemittel* „Neril“ bestand aus getrennt gehaltenen Lsgg. von Pyrogallol u. ammoniak. Silberlsg. Das *Röhrenverbindungsmittel* „Dixons Graphite-Pipe-Jointcompound“ ist Graphit und Bleioxyd in Firnis. In einem Eisgenerator befindliche Eiszellen zeigten starke Korrosionen an der Oberfläche des Salzw. u. an Stellen, wo gröſsere Eisenflächen mit den verbleiten Zellenwänden in Berührung kamen. Ursache war offenbar B. einer kurzgeschlossenen Kette Eisen—Blei, deren Wirkung dadurch verstärkt wurde, daſs die Fl. sich andauernd mit Luft sättigen konnte. Eine grüne *Farberde* war mit etwa 1% eines grünen Farbstoffes der Triphenylmethanreihe geschönt. Ein zur *Papierleimung* bestimmtes Präparat bestand aus 25% technischem Kaseïn, 6% Borax, 69% W. Der Borax diente gleichzeitig zur Lsg. und zur Konservierung. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **14**. 3—40. Jan.) Woy.

Thomas Edward Thorpe u. **John Holmes**, *Die Bestimmung des Methylalkohols bei Gegenwart von Äthylalkohol.* Die Methode beruht auf dem verschiedenartigen Verhalten der beiden AA. gegen $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, welche Reagenzien bei geeigneter Leitung des Prozesses den *Methylalkohol* vollständig in CO_2 und H_2O verwandeln, wogegen Äthylalkohol in Essigsäure übergeführt wird, und nur sehr geringe Mengen desselben, nämlich höchstens 0,5%, zu CO_2 verbrennen. Die Ausführung des Verf. ist die folgende. Man vermischt die zu untersuchende Probe derart mit W., daſs 50 ccm der Lsg. nicht mehr als 1 g CH_3OH u. bei Ggw. von C_2H_5OH nicht mehr als 4 g des Alkoholgemisches enthalten, bringt 50 ccm der Lsg. in einen mit Stopfen u. Ansatzrohr versehenen 300 ccm-Kolben, fügt 20 g $K_2Cr_2O_7$ und 80 ccm H_2SO_4 (1 : 4) hinzu und läſst 18 Stdn. stehen; alsdann versetzt man wiederum mit 10 g $K_2Cr_2O_7$, 50 ccm H_2SO_4 und 50 ccm H_2O, erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden, verdrängt die im App. enthaltene CO_2 durch Einleiten von Luft und sammelt sie in gewogenen Natronkalkrohren. — Bei Ggw. von Äthylalkohol ist zu berücksichtigen, daſs 1 g C_2H_5OH bei der in der angegebenen Weise ausgeführten Oxydation 0,01 g CO_2 liefert, die Resultate also einer entsprechenden Korrektion bedürfen.

Will man den Gehalt von denaturiertem Spiritus an CH_3OH bestimmen, so kann man in gleicher Weise verfahren und das Resultat einer empirischen, von dem Denaturierungsmittel abhängigen Korrektion unterwerfen; wird gröſsere Genauigkeit erfordert, so extrahiert man den denaturierten Spiritus zunächst in der früher (J. Chem. Soc. London **83**. 314; C. **1903**. I. 603) beschriebenen Weise mit PAe. und verfährt dann wie angegeben. — Um zu erfahren, ob Tinkturen oder medizinische Präparate denaturierten Spiritus enthalten, verfährt man folgendermaſsen. Der aus 25 ccm der Probe (oder, wenn sie weniger als 50% A. enthält, aus 50 ccm) gewonnene A. wird, wie früher beschrieben, mit PAe. extrahiert, destilliert und mit W. auf 250 ccm verdünnt; 50 ccm dieser Lsg. werden mit 20 g $K_2Cr_2O_7$ und 80 ccm H_2SO_4 (1 : 4) oxydiert und weiter behandelt, wie oben angegeben. Ist das Gewicht der resultierenden CO_2 nicht höher als 0,01 g für je 1 g A., so kann man annehmen, daſs die Probe nur Weinspiritus enthält; andernfalls kann man aus der Menge der erhaltenen CO_2 den Betrag des anwesenden CH_3OH berechnen. (Proceedings Chem. Soc. **19**. 285. 31/12. [16/12.*] 1903; J. Chem. Soc. London **85**. 1—6. 31/1. 1904. London. Government Laboratory.) Henle.

Robert Henry Aders Plimmer, *Abscheidung und Bestimmung des Silbercyanids und Silberchlorids.* (J. Chem. Soc. London **85**. 12—16. 31/1. London, S. W. Lister Institute of Preventive Medicine. Chemical Laboratory. — C. **1904**. I. 402.) Henle.

A. Rössing, *Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe.* (Forts. von Z. f. öffentl. Ch. **9**. 133; C. **1903**. I. 1378.) Vf. untersuchte vier Dextrine, und zwar zwei reinweiſse durch A. gefällte Handelsdextrine, ein aus Handelsdextrin durch mehrfache Fällung mit Barytw. aus verd. alkoh. Lsg. und schlieſslich A.-Fällung selbst dargestelltes und ein aus Stärkesirup durch oft wiederholte Fällung mit A. hergestelltes Dextrin. Auf aschefreie Trockensubstanz bezogen, enthielten diese vier Muster aus dem direkten Reduktionsvermögen nach ALLIHN berechnet, 5,83 — 5,55—2,00—7,08% Dextrose. Durch Barytwasserbehandlung wurde das Reduktionsvermögen nicht geändert. Die in den Vereinbarungen vorgeschriebene Inversionsmethode nach SACHSSE gibt zu niedrige Werte. Vf. erhielt das höchste Reduktionsvermögen nach Inversion, wenn er 50 ccm Lsg. = 2 g in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben mit 50 ccm W. und 15 ccm HCl, D. 1,19, 2 Stdn. im sd. Wasserbade erhitzte, nach dem Erkalten fast neutralisierte, auf 250 ccm brachte und davon 25 ccm nach ALLIHN reduzierte. Der erhaltene Wert × 0,9 lag eng um 96,5% herum. Statt des Faktors 0,9 sollte man besser den Faktor 0,93 nehmen, weil mit diesem auch der fast unvermeidlichen B. von Reversionsprodd. Rechnung getragen wird. Auch bei Stärkesirupen gab Vfs. Inversionsart etwa 3% höhere Werte. In bekannten Gemischen aus Dextrose u. Dextrinen kamen die auf gleiche Weise erhaltenen Werte für die Komponenten der Wahrheit sehr nahe.

Vf. benutzt nunmehr bei Unters. von Stärkesirupen folgenden Gang: Best. der D. im Pyknometer nach der für Melasse üblichen Methode, jedoch ohne vorherige Erwärmung des Sirups. Die so erhaltenen Brixgrade geben die Trockensubstanz sehr befriedigend an, so daſs eine direkte Wasserbest. unterbleiben kann. Zur Aschebest. werden 10 g in Platinschale verascht. Für die weiteren Beststs. löst man 40 g : 1 l, davon 50 ccm = 2 g : 200 ccm und fällt von dieser Lösung 25 ccm nach ALLIHN = direktes Reduktionsvermögen. Sodann versetzt man 50 ccm = 2 g mit 100 ccm k. gesättigtem Barytw., füllt mit W. zu 200 ccm auf, schüttelt durch, läſst 2 Tage in verschlossenem Kolben bei mittlerer Zimmertemperatur stehen, fällt 100 ccm mit Na_2CO_3-Lsg., füllt auf 200 ccm, filtriert und reduziert 25 oder 50 ccm = Reduktionsvermögen nach Behandlung mit Barytw., das um 3,4 bis 4% niedriger als ersteres ist. Jetzt invertiert Vf. 50 ccm = 2 g nach seiner Methode u. reduziert 25 ccm = 0,2 g nach ALLIHN = Gesamtreduktionsvermögen nach Inversion. Aus der Reduktionverminderung vor u. nach Barytwasserbehandlung und unter Zugrundelegung der Reduktionsverminderung von 11,7% für reine Dextrose berechnet sich der prozentische Gehalt an Dextrose D. aus der Formel $D = \frac{100r}{11,7}$. Die Gesamtdextrose abzüglich D. ergibt × 0,93 die Menge Dextrin. Sieben Stärkesirupe hatten, auf diese Weise untersucht, $D^{17,5}$. 1,4327—1,4472, 82,5 bis 84,6° Brix, 15,4—17,5% W., 0,15—0,76% Asche, 28,20—39,30% Dextrose, 43,20 bis 55,43% Dextrin, Sa.: 99,8—100,16%. Zwei feste Stärkezucker, der erste gelblich mit reinem Geschmack, der andere heller, aber mit unangenehmem bitteren Nachgeschmack hatten, ebenso untersucht, 7,54—13,50% W., 0,38—0,25% Asche, 85,50—68,37% Dextrose, 4,98—16,77% Dextrin, 0,60—1,11% andere organische Stoffe, als Differenz zu 100%. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 1—7. 15/1. 1904. [25/10. 1903.] Braunschweig. Lab. Dr. R. FRÜHLING u. Dr. J. SCHULZ.) WOY.

Fr. David Söhne, *Zur Beurteilung zuckerreicher Schokoladen.* Die in den Vereinbarungen enthaltene Best., daſs Zucker und Fett in Schokolade nicht mehr als zusammen 85% betragen sollen, ist für die Beurteilung von Schokolade ganz irreführend, wie Vff. an einigen Beispielen ausführen, wo unter Zugrundelegung dieser Beurteilung meist eine billige Schokolade als gut, besonders feine und dementsprechend teure Schokoladen aber als schlecht bezeichnet werden müſsten. Der

Verband deutscher Schokoladenfabrikanten empfiehlt statt dessen die Best., daſs der Zuckergehalt 70% nicht übersteigen solle. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 7—8. 15/1. 1904. [30/12. 1903.] Halle a/S. Schokoladenfabrik.) Woy.

Leon Nencki u. **Theodor Podczaski**, *Zur Kryoskopie der Milch.* Parmentier fand den Gefrierpunkt von Kuhmilch zu —0,55° bis —0,57°, Beckmann u. Jordis fanden (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 367; C. **96**. I. 137) Δ = —0,532° bis —0,580°, im Mittel —0,554°. Vff. haben bei zahlreichen Untersa. beobachtet, daſs der Gefrierpunkt weder von der Rasse der Kühe, noch von Alter, Nahrung, Melkzeit und Brunst wesentlich beeinfluſst wird. Er schwankte nur zwischen den engen Grenzen von —0,55° bis —0,57°. Mischmilch mehrerer Kühe gefriert zwischen —0,55° und —0,56°. In geschlossenen Gefäſsen pasteurisierte, bezw. sterilisierte Milch verändert ihren Gefrierpunkt nicht, dagegen erniedrigt sich derselbe beim Kochen in offenen Gefäſsen mehr oder minder, je nach der Menge des verdampfenden W. Jede Beimischung von W. oder Salzen zur Milch macht sich im Gefrierpunkt bemerkbar. Bei Zusatz von 0,125 g $NaHCO_3$ zu 100 ccm Milch war Δ = —0,61°, nach Zusatz von 0,2 ccm 40%ig. Formalin Δ = —0,63°. In beiden Fällen behielt die Milch ihren gewöhnlichen Geschmack, Geruch u. ihre schwach saure Rk. Zur Berechnung des zugesetzten W. gibt Vinter die Formel $E = V\frac{\alpha-\Delta}{\alpha}$, worin E der Wasserzusatz, V die Menge der normalen Milch, α der Gefrierpunkt derselben, Δ der Gefrierpunkt der geprüften Milch ist. Das Fett beeinfluſst den Gefrierpunkt nicht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 1139—41. 31/12. 1903. Warschau.) Woy.

J. Lewkowitsch, *Unterscheidung der Leinöle von gekochten Ölen.* Vf. ergänzt seine Mitteilung über die Hexabromidzahlen ungekochter und gekochter Leinöle (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 592; C. **1903**. II. 225) durch Wiedergabe von 17 Analysen, die D., Jodzahl und Hexabromidausbeute in Prozenten umfassen. Aus den Zahlen geht hervor, daſs die Hexabromidausbeute durch das Kochen stark zurückgeht und in Firnissen bis 0 fällt. Ein Leinöl gab 24,17% Hexabromid, schwach gekocht 10,97%, doppelt gekocht 13,03%, auf 334° erhitzt 8,44%, während die Jodzahl sich nur wenig änderte. Die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff scheint entgegen häufiger Annahme nicht in direktem Verhältnis zur Jodzahl zu stehen, wie ja auch Fischöle bei hoher Jodzahl kein entsprechendes Sauerstoffaufnahmevermögen zeiged. (The Analyst **19**. 2. Jan. 1904. [4/11. 1903.*].) Woy.

L. Myddelton Nash, *Zur Prüfung von Walratöl.* Walratöl enthält etwa 40% Unverseifbares, das in absol. A. völlig l. ist. Gleichwohl ist die völlige Löslichkeit des Unverseifbaren in A. noch kein Beweis für die Abwesenheit von Mineralöl, das bekanntlich in A. fast unl. ist. Denn in Ggw. der unverseifbaren Substanz des Walratöles vermag A. reichlich Mineralöl zu lösen. Bei 21,1° C. waren in 100 ccm absol. A. 2 Vol. eines amerikanischen Schmieröles (D. 0,905) l., nach Zugabe von 10 Vol. Walratöl 8 Vol. Mineralöl, nach Zugabe von 40 Vol. Walratöl 100 Vol. Mineralöl, nach Zugabe von 100 Vol. Walratöl jedes beliebige Quantum. (The Analyst **29**. 3. Jan. 1904. [2/12. 1903.].) Woy.

Mecke, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis. Kokosfett* in Schmalz. Ein Bratenschmalz mit der Refraktometerzahl —2,6, Jodzahl 54,6, wurde in geschmolzenem Zustande mit A. ausgeschüttelt. Die alkoh. Lsg. gab einen Rückstand mit der Jodzahl 39,5, der Verseifungszahl 235, der Refraktometerzahl —6,7, wodurch der Beisatz von Kokosfett nachgewiesen war. — *Chinesischer Talg.* Probe war

von weicher Konsistenz, bräunlicher Farbe, hatte Jodzahl 44—46, Brechungsvermögen bei 60° 1,4503, gab bei der Furfurolrk. eine intensive Rötung, aber mit Zinnchlorür nach SOLTSIEN keine Rk., war also sicher nicht mit Sesamöl verfälscht. Der die Rk. gebende Stoff war mit Eg. ausschüttelbar. Nach Verseifung des Auszuges geht er in Bzn. über, die Fettsäuren geben die Rk. nicht mehr, während sich Sesamöl gerade umgekehrt verhält. — „*Gluck-Gluck*", das nach der Aufschrift der Packung als Eierersatz gelten müfste, war mit Martiusgelb gefärbtes Stärkemehl mit etwas $NaHCO_3$. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 8—10. 15/1. 1904. [4/11. 1903.] Stettin. Lab. Dr. MECKE und Dr. WIMMER.) WOY.

H. W. Hillyer, *Eine Methode zur Wertbemessung von Seifen nach ihrem Reinigungsvermögen.* Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 511. 524; C. **1903**. II. 161) gezeigt, dafs die Anzahl von Tropfen, die ein gegebenes Volumen einer Seifenlsg. beim Ausfliefsen unter Öl bildet, von der in der Lsg. enthaltenen Menge Seife abhängig ist, und dafs die Anzahl der gebildeten Tropfen ein Mafs für die Emulgierfähigkeit u. das Reinigungsvermögen einer gegebenen Seifenlsg. darstellt. Auf Grund dieser Befunde hat Vf. eine Methode zur Wertbemessung von Seifen ausgearbeitet. Zu den Beststt. wird der in Fig. 19 abgebildete App. benutzt. Der wesentlichste Teil desselben ist eine 5 ccm fassende Pipette *A*, deren Auslafskapillare einen Durchmesser von ca. 0,5 mm u. eine horizontale Abtropffläche von ca. 10 mm Durchmesser besitzt. Das Reservoir der Pipette ist kugelförmig, der Hals hat einen inneren Durchmesser von 3 mm. Als Aufnahmegefäfs für das Öl kann ev. ein gewöhnliches Reagensglas dienen, doch hat dasselbe besser die in der Abbildung wiedergegebene Form *BC*.

Mit Hilfe eines übergreifenden Deckels aus Zink- oder Aluminiumblech wird der App. in ein als Wasserbad dienendes Becherglas eingesetzt. Zur Ausführung der Beststt. werden in *B* 2 bis 3 ccm W. und dann 20 ccm einer bestimmten, durchgängig zu verwendenden Kerosinsorte eingefüllt. Die Pipette wird zweimal mit der zu prüfenden, event. im Wasserbad erwärmten Lsg. gefüllt und diese unter Verwendung eines Stückchens Kautschukschlauch als Mundstück ausgeblasen. Dann wird die Pipette wieder gefüllt, durch Blasen die Luft in der Kapillare vollkommen entfernt, bis zur Marke nachgefüllt, die von einem Kork gehaltene Pipette in das Kerosin eingeführt und die Zahl der von den 5 ccm der Lsg. gebildeten Tropfen bestimmt.

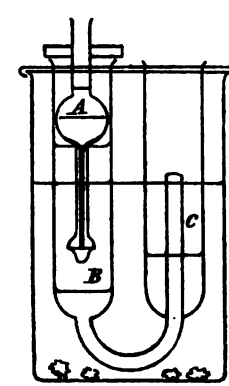


Fig. 19.

Seifen werden entweder mit kaltem, bezw. lauwarmem W. (für Toilettezwecke, zur Wollwäsche) oder in sd. W. (zum Scheuern, Wäschewaschen etc.) verwendet. Je nach der Verwendungsart sind die zu stellenden Anforderungen verschieden. Dementsprechend ist auch die Ausführungsweise der vorliegenden Prüfungsmethode verschieden.

1. Wertbestimmung von Seifen, die in heifser Lsg. verwendet werden. 0,921 g Palmitinsäure und 36 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH werden mit h. W. auf 200 ccm verd. Aus dieser 1 g neutrales Natriumpalmitat enthaltenden Normallsg. werden mit h. W. Lagg. dargestellt, die 0,2, 0,4, 0,6 u. 0,8 der in der Normallsg. enthaltenen Seifenmenge enthalten. Mit diesen Lagg., mit der Normallsg. selbst und mit W. werden bei 100° die von je 5 ccm gebildete Tropfenanzahl bestimmt und in ein Koordinatensystem als Ordinaten der Prozentgehalt der Lagg., als Ab-

scissen die ermittelte Tropfenanzahl eingetragen. Durch Vergleich mit der erhaltenen Kurve kann der Gehalt einer weniger als 0,5% enthaltenden Natriumpalmitatlsg. aus der Tropfenanzahl ermittelt werden. Handelsseifen werden in h. W. (0,5 : 100) gelöst, die Tropfenanzahl ermittelt und das Reinigungsvermögen mit Bezug auf Natriumpalmitat als Norm angegeben.

2. Bei der Prüfung von Kaltwasserseifen wird eine Lsg. von Natriumoleat in kaltem, frisch gekochtem, dest. W. (1 : 200) als Normallsg. verwendet. Die Ermittlung der Vergleichskurve geschieht in der beschriebenen Weise, nur daſs die Bestst. bei möglichst konstant zu haltender Zimmertemperatur ausgeführt werden. Die zu prüfende Seife wird so fein als möglich geschabt, 0,5 g in eine 100 ccm-Flasche gewogen, mit k., frisch gekochtem W. bis zur Marke aufgefüllt u. über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird die Lsg. umgerührt und durch ein trocknes Filter filtriert, wobei der Trichter durch ein Uhrglas vor dem Zutritt von CO_2 geschützt werden muſs. Wenn alles durchgelaufen ist, wird das Filtrat vorsichtig, ohne Schäumen zu verursachen, umgerührt und die Tropfprobe ausgeführt. Aus der gefundenen Tropfenanzahl ergibt sich durch Vergleich mit der Kurve das Reinigungsvermögen der betreffenden Seife in der Kälte mit Bezug auf Natriumoleat als Norm. (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1256—65. Dezbr. [Juni] 1903. Univ. of Wisconsin. Lab. of Org. Chemistry.) ALEXANDER.

José G. Guglielmetti u. **Victor Copetti**, *Bestimmung des Glycerins im Wein.* Man vermischt in einer Porzellanschale 2,5 g Tierkohle mit 50 g geglühtem Sand, gibt 50 ccm Wein zu und bringt auf dem Wasserbade zur völligen Trockne. Den Rückstand verreibt man mit 5 g Ätzkalk, gibt dann 50 ccm A. zu, erwärmt unter Umrühren auf einem Wasserbade und filtriert, kocht noch zweimal mit je 25 ccm A. aus, dampft die vereinigten alkoh. Lsgg. auf etwa 5 ccm ein, spült mit 5 ccm A. in ein Stöpselglas über, spült mit 30 ccm Ä. nach, gieſst die klare Lsg. ab, dampft ein, trocknet 30—45 Min. im Trockenschrank bei 65—70°, wägt die bedeckte Schale u. zieht die Asche ab. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 11—12. 15/1. Montevideo.) WOY.

A. Devarda, *Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der Citronensäure im Weine.* Die bisher für diesen Zweck vorgeschlagenen Verff. sind nicht sicher genug oder zu umständlich. Auf Grund eingehender Vorverss. hat Vf. nun ein Verf. ausgearbeitet, mit dem man noch Zusätze von 0,2—0,25 ‰ mit Sicherheit nachweisen kann. Man versetzt 50 ccm Wein, die durch Sieden von A. und eventuell von Essigsäure zu befreien und wieder auf das ursprüngliche Volumen zu bringen sind (Weine mit mehr als 1% Essigsäure müssen vorher mit Äpfelsäure eingedampft werden), in einem Glascylinder mit 2 ccm, bei extrakt- und gerbstoffreichen Verschnittweinen mit 4 ccm einer ca. 10%ig. Äpfelsäurelsg., schüttelt mit ca. 1 g (bei Verschnittweinen mit 1,5—2 g) HgO (Hydrargyr. oxydat. flav.) etwa 1 Minute lang und filtriert sogleich durch ein kleines Faltenfilter. Zu 40 ccm des Filtrats setzt man in einem Glascylinder 6 ccm A. von 95 Volumproz., fällt mit 2 ccm Quecksilberoxydnitratlsg. (16 g des reinen Salzes + 2 ccm Eg. werden mit W. allmählich gel. und die Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt), schüttelt und stellt einige Minuten in W. von 10—15°. Man bringt den Nd. auf ein gewaschenes Filter, läſst die Fl. vollständig ablaufen und gibt auf das Filter 15 ccm verd. Essigsäure (20 ccm Eg. mit W. auf 300 ccm verd.). Ohne den Nd. umzurühren, läſst man die S. ganz abtropfen und setzt zu 10 ccm des durchgeschüttelten Filtrats 1,5 ccm einer Mischung von 4 Vol. einer k. gesättigten Lsg. von Bleiacetat und 1 Vol. Eg., erwärmt zum Kochen, filtriert schnell durch ein kleines gewaschenes Filter und läſst das Filtrat langsam auf Zimmertemperatur, zuletzt aber auf 10—12° abkühlen. Ist der Wein frei von Citronensäure, so bleibt das Filtrat klar, höchstens bildet sich nach einiger Zeit

ein geringer, auch in der Wärme unl., kristallinischer Nd. von weinsaurem Blei, der sofort zu Boden fällt, so dafs die obere Fl. klar erscheint. Bei Ggw. von Citronensäure dagegen entsteht beim Abkühlen eine milchige Trübung, die Fl. wird undurchsichtig und klärt sich erst nach längerer Zeit. Die Ausarbeitung des Verf. zur quantitativen Best. der S. behält sich Vf. vor. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 7. 6—18. Jan. 1904. [Dez. 1903.] Görz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Emil C. Behrendt, *Beiträge zur Kenntnis und Analyse des Harns. II. Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung von Harnsäure, Harnstoff und Indikan.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3390; C. **1903**. II. 1259.) Von den zur Best. der Harnsäure vorgeschlagenen Methoden ist die von GEELMUYDEN schon durch JOLLES für unbrauchbar erklärt worden. Auch Vf. fand, dafs durch $BaCl_2$ nur ein geringer Teil der Harnsäure abgeschieden wird. Auch die Methode von RUHEMANN (Berl. klin. Wchschr. **39**. 27; C. **1902**. I. 784) ist ungenau, wenn auch Vf., möglicherweise infolge sehr langsamen Arbeitens, nicht so grofse Unterschiede fand, wie KOLATSCHNIKOW. Gut ist auch die Methode von TUNNICLIFFE und ROSENHEIM (Centr.-Bl. f. Physiol. **11**. 434; C. **97**. II. 987), deren Ergebnisse sich nur wenig von denen nach der SALKOWSKIschen Methode unterscheiden.

Zur Harnstoffbest. ist das Verf. von RIEGLER (Pharm. Centr.-H. **37**. 637; C. **96**. II. 812) recht brauchbar, wenn es auch in wss. Harnstofflsgg. etwas zu wenig, in Harnen etwas zu viel Harnstoff finden läfst. Letzteres erklärte OPPERMANN dadurch, dafs MILLONs Reagens auch die Harnstoffvorstufen zers., was Vf. bestätigen kann. Entgegen der Meinung von OPPERMANN wirkt das Reagens aber auch schon bei 0° auf diese Körper zers., nicht erst bei höherer Temperatur.

Von den Indikanmethoden ist die von ELLINGER (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 178; C. **1903**. I. 1443) am meisten zu empfehlen, aber zeitraubend. Bei der Methode von WOLOWSKY (Deut. med. Wochenschr. **27**. 23; C. **1901**. I. 423) ist der Punkt der stärksten Blaufärbung des Lösungsmittels durch Indigo durchaus nicht scharf feststellbar. Nach der Methode von STRAUSS (Deut. med. Wochenschr. **29**. 299) lassen sich annähernd übereinstimmende Ergebnisse erzielen. Verss., Indikan durch Titration mit einer 10%ig. Chlorkalklsg. zu bestimmen, deren Gehalt an wirksamem Chlor jodometrisch ermittelt war, und als Endpunkt der Rk. die vollendete Oxydation des indoxylschwefelsauren Alkalis über Indigo zu Isatin anzunehmen, verliefen ergebnislos. (Chem.-Ztg. **27**. 1270—71. 30/12. 1903.) WOY.

Vournasos, *Nachweis von Aceton im Harn.* Mit Hilfe des vom Vf. kürzlich zum Nachweis von Milchsäure im Magensaft empfohlenen Reagenzes (Z. f. angew. Ch. **15**. 173; C. **1902**. I. 832) lassen sich minimale Mengen von Aceton im Harn auffinden. Dieses Reagens, eine Lsg. von 1 g Jod, 0,5 g KJ und 5 g Methylamin in 50 g W., bezw. eine solche von 5 g Jod in 50 g reinem Anilin, reagiert auf das Aceton in der gleichen Weise, wie auf die Milchsäure. Die Empfindlichkeit der Endrk. (B. eines Isonitrils) ist 1 : 100000. Ist der Harn frei von Milchsäure, A. u. Chlf., also frei von Substanzen, welche ebenfalls auf das erwähnte Reagens einwirken, so versetzt man 10 ccm filtrierten Harns mit 1 ccm 10%ig. Natronlauge u. 1 ccm des Reagenzes und kocht. Die Ggw. von Aceton gibt sich durch das Auftreten des Isonitrilgeruches zu erkennen. In dem Falle, wo der Harn aufser Aceton einen anderen, ebenfalls Isonitril liefernden Bestandteil enthält, macht man 50 ccm des Harns alkal., unterwirft diese der fraktionierten Dest. und prüft das Destillat wie oben angegeben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 137—39. 5/2. Athen.) DÜSTERB.

William Garsed, *Über Rohcocain.* In Cocablättern sind vier Alkaloide charakterisiert: Cocain, Truxillin, Cinnamyl- und Tropa-Cocain. Das Truxillin führt

auch die Nebenbezeichnungen Cocamin oder Isatropylcocain. Die ersten drei Alkaloide sind Derivate des Ecgonins, sie geben bei der Hydrolyse Methylalkohol, Ecgonin und entsprechend Benzoe-Truxillin- u. Cinnamylsäure. Da aus Ecgonin, Methylalkohol und Benzoesäure sich Cocain synthetisch darstellen läfst, so haben auch die anderen zwei Alkaloide technischen Wert. Tropacocain ist ein Derivat des Pseudotropins, es kommt nur in sehr geringen Mengen vor, so dafs es vernachlässigt werden kann. Truxillin ist von LIEBERMANN in zwei Isomere, α- und β-Truxillin, zerlegt worden, von denen ersteres toxischer als Cocain ist. Als Ausgangsmaterial der folgenden vergleichenden Prüfung dienten sehr reine, von MERCK bezogene Präparate.

Eine Lsg. der vier Alkaloide im Verhältnis 1 : 100 gab keine Rk. mit neutralem Kaliumoxalat, Seignettesalz, Fe_2Cl_6, $CuSO_4$, Chlorw. Bei 1 : 1000 versagten CNSK, Ferro- und Ferricyankalium, KJ; bei 1 : 5000 Borax, Bromw., Sublimat, CNK, $KMnO_4$. Bei 1 : 10000 Verdünnung reagierten fast gleich empfindlich Quecksilberkaliumjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure. Im allgemeinen sind die Truxillinsalze weniger l. als die Cocainsalze, die Löslichkeit der anderen beiden Alkaloide liegt in der Mitte. Trotzdem in neutraler Lsg. die Cocainsalze 20-mal leichter l. sind, als die Truxillinsalze, läfst sich hierauf ein Trennungsverf. nicht gründen. Bezüglich der Löslichkeit ist das Verhalten der vier Alkaloide das gleiche gegen A., Aceton, Essigäther, Bzl., Chlf., Ä. In PAe. sind Cocain und Tropacocain l., die beiden anderen dagegen swl. Cinnamylcocain 1 : 338, Truxillin 1 : 231. Durch $KMnO_4$ wird Cinnamylcocain in saurer Lsg. schnell oxydiert, Cocain und Truxillin kaum angegriffen, so dafs sie sich fast quantitativ wieder ausschütteln lassen. Ebenso werden Benzoe- u. α-Truxillinsäure durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. nicht verändert, Cinnamylsäure aber annähernd unter Verbrauch von 5 Atomen Sauerstoff oxydiert. Letztere S. allein nimmt Jod und Brom auf, etwa $2^1/_2$ Atome, so dafs die Rk. nicht in einfacher Weise zu verlaufen scheint. Trotzdem α-Truxillinsäure zum Unterschiede von den beiden anderen SS. mit Wasserdämpfen gar nicht flüchtig ist, gelingt eine Trennung auf diesem Wege nicht, da eine zu grofse Destillationszeit erforderlich wäre. Bei 14° C. ist die Löslichkeit von W. in Benzoesäure 1 : 507, Cinnamylsäure 1 : 4000, α-Truxillinsäure 1 : 20000. Auf Grund dieser Verschiedenheiten kann man die Truxillinsäure in Gemischen mit den anderen beiden SS. ziemlich genau bestimmen.

Zur Best. der drei Alkaloide in Rohdrogen schlägt Vf. folgende zwei Verf. vor: Das durch Extraktion aus den Blättern erhaltene Rohcocain wird gewogen, in verd. H_2SO_4 gel., durch $KMnO_4$ oxydiert, die hierbei unberührt bleibenden Teile Cocain und Truxillin durch Ä. ausgeschüttelt, getrocknet und gewogen. Der Unterschied gegen die erste Wägung ist Cinnamylcocain. Die beiden anderen Alkaloide werden jetzt durch Lauge am Rückflufskühler verseift, die SS. schliefslich mit Ä. ausgezogen, der äth. Rückstand in W. gel., durch Goochtiegel filtriert und der unl. gebliebene Teil als Truxillinsäure berechnet, die Benzoesäure im Filtrat titriert. Oder man verseift das Rohcocain sofort, berechnet die Cinnamylsäure aus der Bromaufnahme (= 130%), bestimmt das Truxillin auf Grund seiner Unlöslichkeit in W. und hat Cocain als Differenz. Bei der ersten Methode werden alle durch $KMnO_4$ oxydierbaren Nebenbestandteile mit als Cinnamylcocain berechnet. (Pharmaceutical Journal **71**. 784—91. 28/11. 1903.) WOY.

P. L. Aslanoglou, *Zur Bestimmung des Morphiums im Opium.* 10 g der gut gemischten und möglichst zerkleinerten Substanz werden portionsweise in einem Mörser mit im ganzen 150 ccm W. verrieben. Man dekantiert die Lsg. nach 1stündigem Stehen durch ein Filter ab, gibt nochmals 150 ccm W. auf, läfst 1 Stunde stehen, dekantiert u. wiederholt die Ausziehung schliefslich mit nochmals 200 ccm

W. Die Filtrate dampft man zur Trockne ein, löst in 75 ccm W., filtriert, wäscht zu 100 ccm aus, schüttelt ½ Stunde tüchtig mit 25—30 ccm 94%igem A., dann ebenso lange nach Zusatz 3—5%igem NH_3, läfst 12 Stunden stehen, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht dieses zweimal mit je 25 ccm W. aus, trocknet bei 60°, wäscht dann mit Ä. aus, trocknet 3—4 Stdn. mit allmählicher Wärmesteigung bei 60—75° und wägt schliefslich. Die Zeit von Zugabe des NH_3 bis zum letzten Waschen ist zu merken, ebenso die erzielte Gesamtmenge Fl. Beide Zahlen werden mit sich und einem Faktor multipliziert, der bei 15° C. Zimmertemperatur 0,004583, bei 20° 0,004910, bei 25° 0,005237, bei 30° 0,005564 ist, und durch 100 dividiert, wodurch man die für Löslichkeit des Morphins anzubringende Korrektur erhält. (Chem. News **88**. 286—87. 11/12. 1903.) Woy.

L. Pierre, *Zur Analyse von Appreturen.* Angenommen, die Appreturen enthalten gleichzeitig Fett, Seife, Glycerin, Gelatine, Stärke, Dextrin, Glucose, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat, Chlorzink, Zinksulfat, Kaolin, Talk, kohlensauren Kalk. Man trocknet 30 g Substanz in gewogenem Becherglase im Trockenschrank, zieht das Fett durch PAe. aus, indem man die Masse wiederholt mit PAe. durchrührt und die Lösung durch ein kleines Filter filtriert. Die Extraktion im Soxhletapparat versagt. Den Rückstand kocht man mit 95%igem Alkohol aus u. filtriert durch das vorige Filter. In Lösung gehen Seife, Glucose, Glycerin, $MgCl_2$, $ZnCl_2$. Man verjagt den Alkohol, löst in Wasser, zersetzt die Seife durch HCl und löst die Fettsäuren in Ä. Die wss. Lösung fällt man zu 250 ccm, bestimmt in 50 ccm Mg als Pyrophosphat, in andern 50 ccm Zink als Sulfid. Glycerin wird durch die sirupöse Beschaffenheit des Abdampfrückstandes angezeigt und in 100 ccm wie in Wein bestimmt. In den noch übrigen 50 ccm bestimmt man die Glucose mit Fehlingscher Lsg. Im Rückstande der mit A. behandelten M. zieht man durch k. W Dextrin und die Sulfate aus, sofern die Stärke nicht als Kleister vorliegt. Dextrin wird durch Kochen mit HCl invertiert, Mg u. Zn wie üblich bestimmt. Im Rückstand wird die Stärke gleichfalls in Zucker übergeführt, Kalk als Oxalat bestimmt. W., SiO_2 und Al_2O_3 bestimmt Vf. in einer besonderen Probe, W. durch Trocknen von 5 g bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, die beiden anderen nach Aufschliefsung mit $NaKCO_3$. Auf Gelatine prüft man den wss. Auszug der Appretur durch Tannin. Man bestimmt sie durch Umrechnung des nach Kjeldahl in 2 g Substanz ermittelten N-Gehaltes der Probe × 6,5. Chlormagnesium wird als $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Mg-Sulfat als $SO_4Mg \cdot H_2O$ eingesetzt, Kaolin als $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, Talk als $3MgO\ 4SiO_2 \cdot H_2O$. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 8—11. 15/1. Vers.-Stat. der Lorraine.) Woy.

M. Gary, *Zur Frage der Prüfung plastischer Mörtel.* Es war festzustellen, ob die mit plastischem Mörtel gefundenen Prüfungsergebnisse in gesetzmäfsigen Beziehungen zu den Ergebnissen, die mit erdfeucht eingerammten Mörteln gefunden werden, stehen, wie diese Beziehungen sind, und wie grofs die Schwankung zwischen den Einzelwerten jeder Versuchsreihe bei plastischen Mörteln im Vergleich zu den erdfeucht eingerammten Mörteln ist. Bei Verwendung reinen Zements waren die Festigkeiten der erdfeucht eingerammten Proben durchweg beträchtlich — zum Teil über 100% — höher als die der mörtelgerecht eingefüllten. Die plastisch hergestellten Zugproben ergaben gröfsere Abweichungen vom Mittel als die erdfeucht gerammten; bei den Druckproben kehrte sich das Verhältnis um, sie wurden übereinstimmender bei Verwendung von weichem Mörtel.

Bei Normalmörtel fand Vf., dafs während die Zuverlässigkeit der Festigkeitswerte der Reinproben durch das Einfüllen des Zementbreies im plastischen Zustande wenigstens bei den Druckproben gewinnt, die Zuverlässigkeit der Einzelwerte der Festigkeitsprüfung der Normalmörtel durch das Einfüllen der Zug- und der Druck-

proben wesentlich geringer wird, indem sich weiter vom Mittelwert die Einzelwerte entfernen. Die Herst. der Normalmörtelproben durch mörtelgerechtes Einfüllen würde hiernach einen Rückschritt bedeuten. Bei Beton zeigt sich die interessante Tatsache, daſs die Mittelwerte der Druckverss. mit plastischem Beton die gröſsere Zuverlässigkeit beanspruchen, u. zwar sowohl beim fetten wie beim mageren Beton, beim mageren noch mehr als beim fetten. Zweifellos ist dies auf die leichtere Bewältigung der M. des feuchten Betons zurückzuführen. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 81—91. 1903. Berlin. Abteilung f. Baumaterialienprüfung.) Woy.

Technische Chemie.

Hermann Rabe, *Über Messungen von höheren Temperaturen in der Technik.* Vf. berichtet über seine praktischen Erfahrungen mit Meſsapp. für höhere Temperaturen. Von hochgradigen Thermometern haben sich die von G. A. Schultze-Berlin am besten bewährt, von elektrischen Thermometern die der Firma Keiser & Schmidt-Berlin mit Glasfassung der Drähte. (Chem.-Ztg. **28**. 39—40. 13/1.) Woy.

Hermann Rabe, *Winkelkörper für Reaktionstürme.* Vf. hat für Reaktionstürme Reaktionskörper von eigenartiger Form geschaffen, die er Winkelkörper nennt, Platten mit parallelen Auflageflächen, die nach Art der Klinker aufgestellt werden, dünner im Scherben, gleichwohl aber fester sind. Man kann mit ihnen in gleichem Turmvol. die sechsfache Oberfläche u. $^1/_2$—$^1/_3$ mehr freien Zwischenraum gewinnen. (Z. f. angew. Ch. **17**. 78—81. 15/1.) Woy.

H. J. Watson, *Prüfung der Methoden, die zur Bestimmung des Gesamtsäuregehalts der beim Kammerprozeſs der Schwefelsäurefabrikation entweichenden Gase benutzt werden.* Zur Absorption der entweichenden Gase dienen Lsgg. von Soda, Ätznatron, H_2O_2. Letztere beiden Reagenzien werden meist zusammen verwendet. Verwendet man NaOH allein, so erhält man höhere Säurezahlen wie bei Benutzung von H_2O_2 allein, noch höhere bei Kombinierung beider Reagenzien. Die höchsten Säurewerte fand Vf. regelmäſsig, wenn bei Hintereinanderschaltung mehrerer Absorptionsgefäſse die ersten mit H_2O_2, die weiteren mit NaOH + H_2O_2 gefüllt waren. Verss. zeigten, daſs SO_2 schon in den mit H_2O_2 beschickten Absorptionsgefäſsen zurückgehalten wurde, ebenso geringe Mengen mit entweichender N_2O_3, gleichwohl aber eine Säurezunahme in der alkal. H_2O_2-Flasche auftrat. Nun wurden noch vor die ersten Absorptionsflaschen Drechselsche Flaschen mit konz. H_2SO_4 vorgelegt, solche auch noch vor die Flaschen mit alkal. H_2O_2 eingeschoben. Gleichwohl blieb die Säurezunahme in letzteren bestehen. Vf. führt sie auf Zers. gewisser N-haltiger Verbb. durch H_2O_2 zurück, welche durch W. oder W. + H_2O_2 allein nicht aufgenommen werden, sondern erst durch alkal. H_2O_2. Diese Ergebnisse geben einen Fingerzeig für eine bisher nicht beachtete Quelle von N-Verlusten im Kammerprozeſs, die sich bei einem Vers. auf 0,805 grain für 1 engl. Kubikfuſs stellte. (J. Soc. Chem. Ind. **22**. 1279—84. 15/12. [25/11.*] 1903. Leicester.) Woy.

C. Bauer, *Die Verarbeitung von Hartsalz und gemengter Kalirohsalze auf Chlorkalium.* Bei der Verarbeitung von Hartsalz und gemengtem Kalirohsalz hat sich ein anderer Fabrikationsgang als zweckdienlich erwiesen, als bei der Carnallitmethode. Notwendig waren: Gutes Auslösen des Chlorkaliums aus dem Rohsalz, ein um so wichtigerer Punkt, als der Rückstand 80—85% vom Rohsalzgewicht beträgt, möglichstes Vermeiden, daſs Kieserit in gröſserem Prozentsatz in die Laugen gelangt, Vermeidung der Kondenswasserzufuhr, Einschränkung der Deckoperationen,

Vermeidung bezw. Einschränkung der Verdampfungen. Das Hartsalz wurde bei höchstens Walnufsgröfse in einem sogen. Doppelsalzlösekessel mit Heizschlange u. einem Rührwerk durch k. gesättigte Steinsalzlauge bei Siedehitze ausgezogen. Die vom Rückstand getrennte Lsg. gab ungedeckt nach dem Calcinieren ein Chlorkalium mit 83—85% KCl. Der Rückstand enthielt selten mehr als 3,3% KCl. Vf. beschreibt eingehend die Operationen seines Verf. (Chem.-Ztg. **27**. 1268—70. 30/12. 1903.) Woy.

Joseph W. Richards, *Die thermische Wirksamkeit eines rotierenden Zementofens.* Vf. hat bei einem rotierenden Zementofen der Dexter Zement Company in Nazareth, Pa. die entwickelte Wärme und deren Verteilung bestimmt u. dabei folgende Resultate erhalten: Wärmeentwicklung: 1. Theoretischer Wärmewert des Feuerungsmaterials 790000 Kal. 2. Verbindungswärme der den Klinker bildenden Ingredenzien 142819 Kal. (Summa 932819). — Wärmeverteilung: 1. Im heifsen Klinker 100050 Kal. (10,7%), 2. in den Feuerungsgasen, a) in der überschüssigen Luft 336000 Kal. (36%), b) in den Verbrennungsprodd. 340000 Kal. (36,1%), 3. im Flugstaub 2112 Kal. (0,2%), 4. Verlust durch unvollständige Verbrennung 12248 Kal. (1,3%), 5. Verdampfung von W. aus der Charge 1446 Kal. (0,2%), 6. Austreiben von CO_2 aus den Carbonaten 21638 Kal. (2,3%), 7. Verlust durch Strahlung u. Leitung 119335 Kal. (12,8%).

Besonders bemerkenswert sind die folgenden Punkte: a) Die durch die Vereinigung der den Klinker bildenden Ingredienzen entwickelte Wärme beträgt 18% der Verbrennungswärme der Kohle. Die chemische Verbindungswärme ist demnach ein bei der Wärmeentw. nicht zu vernachlässigender Faktor. — b) Die Wärme im Klinker beträgt wenig mehr als $^1/_{10}$ der im Ofen entwickelten Wärme. — c) Durch die Verbrennungsprodd. u. die überschüssige Luft wird eine beträchtliche Wärmemenge, nahezu $^3/_4$ der im Ofen entwickelten Wärme und über 85% des Wärmeinhaltes des Feuerungsmaterials weggeführt. Bei Anwendung eines ca. doppelt so langen Ofens würde die Temperatur auf die Hälfte herabgesetzt und ca. 40% des Wärmeinhaltes des Feuerungsmaterials erhalten bleiben. Eine ebenso grofse Wärmemenge würde erhalten bleiben, wenn der Luftüberschufs anstatt 132%, wie im vorliegenden Falle, nur 10% betragen würde. Bei gleichzeitiger Anwendung beider Vorsichtsmafsregeln könnten über 60% des angewandten Feuerungsmaterials gespart werden. — d) Der Verlust durch Strahlung und Leitung ist nur gering.

Die Temperatur der Flamme wurde zu 1000° berechnet. Die Temperatur des Klinkers beim Austritt aus dem Ofen ist höher. Sie beträgt 1200°. Die höhere Erhitzung wird durch die Verbindungswärme bedingt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 80—88. Jan. 1904. [18/11.* 1903.] Metallurgical Lab. Lehigh Univ.) Alex.

Henri Schmid, *Die auf der Faser entwickelten illuminierbaren braunen Azofarben.* Vf. behandelt die Fortschritte im Färbeprozefs mit braunen Farben. (Chem.-Ztg. **28**. 12—13. 6/1. und 33—34. 13/1.) Woy.

A. Binz, *Zur Kenntnis des Ätzens der Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten.* Der Vf. unterzieht auf Grund angestellter Verss. eine Reihe von Methoden des Ätzdrucks einer kritischen Besprechung. Zum Ätzen von *Paranitranilinrot* geeignet ist eine nach C. Kurz (Industrielle Gesellschaft zu Mülhausen, Sitzungsprotokoll vom 11. Nov. 1903) aus *Natriumhydrosulfit* (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Formaldehydlsg., Glycerin und Gummiwasser bereitete Druckfarbe. Die Zus. derselben ist jedoch nach dem Vf. dahin zu modifizieren, dafs die Hälfte vom Gewicht des Hydrosulfits an 40%ig. Formaldehydlsg. zu nehmen ist; es genügen dann 300 g Hydrosulfit pro Liter Druckfarbe, und schon bei einmaliger, 2 Minuten währender Passage durch den Schnelldämpfer wird ein tadelloses Weifs erzielt.

Zur Best. der Alkalität einer *Hydrosulfitküpe* hat der Vf. jetzt folgendes Verf. gefunden: Um das Hydrosulfit (welches die Titration unmöglich macht) zu entfernen, bindet man es an Formaldehyd; man übersättigt dann mit Normalsäure, filtriert und titriert den Überschufs mit Normalalkali zurück. (Z. f. Farben- und Textilchemie **3**. 21—24. 1/2. Bonn.) PRAGER.

Walther Feld, *Die Auswaschung des Cyans aus dem Gase. II.* (Forts. von J. f. Gasbel. **45**. 933; C. **1903**. I. 264.) Vergl. auch S. 64. Im Anschlufs an die Mitteilungen von BUEB (J. f. Gasbel. **42**. 469; **43**. 747 und C. **1900**. II. 827) hat Vf. eingehend die Vorgänge bei der Cyanabsorption nach dem Ammoniakverf. studiert an Hand einer Anzahl ausführlicher Analysen. Die aus den Verss., direkt dem Betriebe eines Gaswerkes entnommen, zu ziehenden Schlüsse fafst Vf. folgendermafsen zusammen: Für Gaswerke, welche den HCN mit Hilfe des im Gase enthaltenen NH_3 waschen, empfiehlt es sich, eine derart verdünnte $FeSO_4$-Lsg. zu nehmen, dafs eine nahezu vollkommene Ausnutzung der Absorptionsfähigkeit des Eisens stattfinden kann, u. zwar bis zur nahezu vollendeten Überführung desselben in lösliches Ammoniumferrocyanid. Da die Äquivalentgewichte von Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7H_2O$), löslichem Ferrocyanammonium ($(NH_4)_4FeCy_6$ und Berlinerblau $\frac{(Fe_7Cy_{18})}{3}$ nahezu gleich sind, so hat man, um einen Schlamm mit 14—18% Blaugehalt zu gewinnen, eine 14—18%ige Eisenvitriollsg. zu wählen. Jedenfalls sollte man über eine 20%ige Lsg. (200 kg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ pro Kubikmeter W.) nicht hinausgehen. Mit einer solchen Lsg. läfst sich ein Schlamm erzielen, welcher bei geringerer Belastung des Wäschers besser absorbiert und einen höheren Blaugehalt liefert, als die von BUEB vorgeschriebene Konzentration. (Forts. folgt.) (J. f. Gasbel. **47**. 132—36. 13/2.) ROTH-Breslau.

E. Sainte-Claire Deville, *Abhängigkeit der Leuchtkraft des Gasglühlichts vom Heizwert des Gases.* Unterss. seit dem Jahre 1894 führten zu dem Schlusse, dafs die theoretische Verbrennungstemperatur der Gase tatsächlich für die Fälle der gewöhnlichen Praxis nicht in Betracht kommt, und dafs also der Heizwert eines Gases in erster Linie dessen Wert zur Glühlichterzeugung bestimmt. Darnach ist es nicht nötig, internationale Vorschriften zur Photometrie von Gasen im Glühlichtbrenner zu vereinbaren, dagegen wird die Photometrie der Strümpfe in Zukunft nur dann einen Zweck haben, wenn sie nach übereinstimmenden Vorschriften ausgeführt wird, so dafs die Zahlen der verschiedenen Länder miteinander vergleichbar sind. Die vom Vf. der Internationalen Lichtmefskommission vorgelegte Arbeit gliedert sich in 3 Teile. a) Abdruck einer Abhandlung: „Studie über die intensive Verbrennung sehr verschieden reicher Steinkohlengase im Auerbrenner“ (25. März 1901, Nr. 426 des Archivs der Versuchsanstalt). b) Abdruck einer Abhandlung: „Über die Messung der Leuchtkraft eines Gases im Glühlichtbrenner und eine rationelle Methode der Lichtmessung“. (22. Juni 1901, Nr. 429 des Archivs der Versuchsanstalt) u. c) Überblick über diese beiden Arbeiten, über nachträgliche Verss. aus dem Jahre 1901, und über eine Abhandlung: „Abhängigkeit der Leuchtkraft eines Glühkörpers von dem Heizwert des angewandten Gases“ (18. Dezember 1894, Nr. 342 des Archivs der Versuchsanstalt). Auf diesen Überblick folgt eine Erörterung der Ergebnisse und dann der daraus folgenden Schlüsse für die Best. der Leuchtkraft des Gases im Glühlichtbrenner u. derjenigen der Glühkörper. Bezüglich dieser Unterss. mufs auf das Original verwiesen werden; die Verss. ergaben die verhältnismäfsige Unveränderlichkeit der Leuchtkraft für 1000 aufgewendete Wärmeeinheiten bei den verschiedenen reichen u. armen Gasen, d. h. wenn derselbe Strumpf nacheinander

mit den verschiedenen Gasen geheizt wird und jedesmal die Luftzufuhr auf höchste Leuchtkraft geregelt wird, so wird stets dieselbe Intensität für die gleiche aufgewendete Wärmemenge entwickelt, welches auch das Gas sei. Dieses Gesetz, das experimentell nur für mit leuchtender Flamme brennende Steinkohlengase gefunden worden, gilt nur dann streng, wenn die absolute, unter dem Strumpf entwickelte Wärmemenge nicht diejenige Menge übersteigt, die dem Maximum des Nutzeffektes entspricht. Bei überschrittenem Nutzeffektmaximum liegt bei den armen Steinkohlengasen die obere Grenze der absoluten Lichtstärke höher als bei den reichen Gasen. Zur Best. der Leuchtkraft eines Gases im Glühlichtbrenner empfiehlt Vf. folgende Methode: Ein nach bestimmten Vorschriften hergestellter Strumpf von bestimmten Abmessungen wird auf einen für Steinkohlengase oder blaue Gase geeigneten Brenner mit Luftzufuhr aufgesetzt, auf die eine Seite des Photometers gestellt u. die ebenfalls vereinbarte Vergleichslichtquelle auf die andere. Die Abstände vom Photometerkopf werden so gewählt, daſs bei Lichtgleichheit auf dem Schirm die absolute Helligkeit des Strumpfes = 8 Carcels oder etwa 80 Kerzen wird. Darnach wird durch Probieren der Gas- u. Luftzufluſs so geregelt, daſs die Lichtgleichheit auf dem Schirm mit einem Minimum an Gasverbrauch erzielt wird. Dieser Minimalverbrauch charakterisiert das Gas. Durch Division mit 8 erhält man den Verbrauch für 1 Carcel; berechnet man daraus die Leuchtkraft pro 100 l in Carcels, so erhält man die übliche Leuchtkraft des Gasglühlichts. Doch hält Vf. den photometrischen Vers. für unnötig, da die Best. des Heizwertes zur Bewertung eines Gases hinsichtlich seiner Verwendung für Glühlichtbeleuchtung genügen dürfte. Zudem ist der Heizwert eine spezifische Eigenschaft des Gases, bedarf keiner weiteren Vereinbarung und wäre nach Vf. bei konstantem Druck zu bestimmen, bei Verbrennung zu Wasserdampf pro Kubikmeter Gas, gemessen bei 10° u. 760 mm. — Vf. wendet sich sodann der Frage des Leuchtvermögens der Strümpfe zu und schlägt eine Vereinbarung zur Prüfung der Gewebe für Glühkörper unter Verwendung eines Normalstrumpfes vor, bei der unter genau gleichen Bedingungen der Gasverbrauch für eine gleiche Lichtstärke ermittelt wird.

Einen Nachtrag zur Arbeit bildet ein Bericht über einige Verss., die nach Abfassung der vorstehenden Abhandlung angestellt wurden, u. die betreffen a) Vergleich eines Auerstrumpfes, eines reinen Thorstrumpfes und eines reinen Cerstrumpfes auf dem Intensivbrenner. Das Licht vom Auer- und vom Thorstrumpf ist weiſs, das des Cerstrumpfes sehr schwach und ausgesprochen rot. Das Verhältnis der Luftzufuhr, das man nicht überschreiten kann, ohne daſs der störende Einfluſs der Dissociation beginnt, ist das gleiche beim Auer- u. beim reinen Thorstrumpf; diese beiden Strümpfe besitzen folglich die gleiche Temperatur. Wenn der Auerstrumpf mehr Licht gibt, so kommt das von der Ggw. des Cers, dessen Spektrum bei dieser Temperatur viel reicher an leuchtenden Strahlen ist als das des Thors. Der reine Cerstrumpf kann nicht auf hohe Temperatur gebracht werden wegen des enormen Wärmestrahlungsvermögens des Ceroxyds, das sich nach Féry fast wie ein schwarzer Körper verhält. Dieser Strumpf kühlt die Flamme so stark ab, daſs die Dissociation fast aufgehoben ist, und eine fast völlige Verbrennung des Gases möglich wird. Das die Hauptmasse des Auerstrumpfes bildende Thoroxyd speichert die Wärme auf und überträgt dieselbe auf das Ceroxyd, das so auf der Temperatur erhalten wird, bei der seine starke Strahlung als Lichtstrahlung auftritt. Vf. nimmt danach die von Féry (Ann. Chim. Phys. [7] 27. 433; C. 1903. I. 122) niedergelegte Theorie des Gasglühlichts an. b) Einfluſs der mehr oder weniger innigen Mischung von Gas und Luft auf das Funktionieren des Auerbrenners. Dieser Einfluſs wird meist überschätzt; die z. B. in einem Bunsenbrenner sich von selbst vollziehende Mischung ist genügend gleichförmig. Auch Verss. zeigten, daſs die bei den Glühlichtbrennern

erhaltenen Ergebnisse allein von der prozentischen Zus. des Gasgemenges abhängen und nicht von mangelhafter Mischung beeinflufst werden. (J. f. Gasbel. 47. 21 bis 27. 9/1. 46—51. 16/1. 75—79. 23/1. und 90—95. 30/1. Paris.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 5b. Nr. 149435 vom 8/7. 1900. [23/2. 1904].

Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Neu-Stafsfurt bei Stafsfurt, *Verfahren zur Herstellung von festem und dichtem Bergversatz bei der Gewinnung von Karnallit durch Auflösen desselben auf natürlicher Lagerstätte.* Der beim Auflösen des *Karnallits* auf natürlicher Lagerstätte im schlammigen Zustande zurückbleibende *Kieserit* wird nun benutzt, um das als *Bergversatz* — d. h. zum Ausfüllen der durch Auflösen des Karnallits im Kalisalzlager entstandenen Hohlräume, die sonst durch den darauf lastenden Gebirgsdruck zusammengedrückt werden und eine Senkung der darüber befindlichen Erdschichten herbeiführen würden — bisher schon angewandte und zu dem Ende gesprengte und herbeigeförderte, grobstückige *Steinsalz* zu verkitten. Um dies zu erreichen, fördert man das in grofsen Stücken gewonnene Steinsalz in die durch Auflösen des Karnallits entstandenen Hohlräume zu einer Zeit, wo der darin befindliche *Kieseritschlamm* noch nicht erhärtet, sondern noch genügend weich ist, dafs sich das Steinsalz durch das eigene Gewicht in denselben hineinpreſst. Wenn auch der vorhandene Kieseritschlamm nicht ausreicht, um sämtliches herbeigefördertes Steinsalz zu verkitten, so bilden doch die so gebildeten Lagen des Bergversatzes eine derartig feste M., dafs sie nicht nur gegen den darauf lastenden Gebirgsdruck stabil, sondern auch gegen einen hohen Druck gesättigter Laugen dicht sind und eine gröfsere Sicherheit bieten, als durch die Ausfüllung der Zwischenräume der Steinsalzschüttung durch geschmolzenes Chlormagnesium erreicht werden kann.

Kl. 6b. Nr. 148844 vom 1/3. 1902. [24/2. 1904].

Gustav Sobotka, New-York, *Verfahren zur Herstellung eines diastasereichen Malzextraktes.* Diastasehaltige Malzextrakte wirken verdauungsbefördernd und verleihen, in Bäckereien angewandt, dem damit erzeugten Gebäck einen gröfseren Wohlgeschmack, bewahren es vor dem Austrocknen und ermöglichen dabei überdies eine Ersparnis an Milch u. Zucker. Solche diastasereiche Malzextrakte werden nun erhalten, wenn man *Malzschrot* vom beigemengten Mehl und Dunst befreit, das gesonderte Schrot mit W. bei 25° h. einmaischt, den von dem aus dieser Maische erhaltenen Extrakt getrennten Extraktionsrückstand unter Zusatz des beim Schroten des Malzes erhaltenen, von dem eigentlichen Malzschrot getrennten Mehles und Dunstes mit W. von etwa 37,5° versetzt, auf Maischtemperatur erwärmt, abläutert und den nach dieser zweiten Operation sich ergebenden Rückstand mit etwas W. auf über 50° erwärmt, worauf man nach event. zeitweiligem Stehenlassen der M. zwecks Säuerung schliefslich mit W. von über 70° nachwürzt und die von den einzelnen Operationen herrührenden Extrakte miteinander mischt und im Vakuum konzentriert.

Kl. 8m. Nr. 149676 vom 2/4. 1903. [25/2. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn und dergleichen.* Ein brauchbares, blausichtiges

Schwarz auf Pelzen und dergl. wird erhalten, wenn man die ungebeizten oder mit Metallsalzen gebeizten Materialien mit einer Lsg. von *p-Amino-p-oxydiphenylamin* und Oxydationsmitteln behandelt. Mit den bisher verwendeten aromatischen Aminooxyverbb. (Pat. 51073 und 103505; vgl. C. **99**. II. 895) konnte nur ein gelb- bis rotsichtiges Braun, mit p-Amino- und mit p,p-Diaminodiphenylamin (Pat. 92006 und 98431; vgl. C. **97**. II. 512 und **98**. II. 110) nur ein Grau, bezw. ein graugrünsichtiges Schwarz erzielt werden.

Kl. 12i. Nr. 149677 vom 27/1. 1903. [26/2. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 142144 vom 9/4. 1903; vgl. C. **1903**. II. 76.)

Victor Hölbling, Wien, und **Hugo Ditz**, Brünn, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittlung von Kontaktsubstanzen.* Das Verf. des Hauptpatents (Anspr. 2) wird dahin abgeändert, dafs zur Erhöhung der Ausbeuten an Schwefelsäureanhydrid die gemäfs dem Verf. dieses Anspruchs erhaltenen didym-, bezw. praseodymarmen Sulfatgemische bis zur Erreichung des Ausbeutemaximums an Anhydrid mit *Didym-*, bezw. *Praseodymsulfaten* angereichert werden, da gefunden wurde, dafs diese beiden Sulfate, ganz besonders aber das Praseodymsulfat diesen günstigen Einfluſs ausüben.

Kl. 12e. Nr. 148943 vom 22/4. 1902. [24/2. 1904].

Société chimique des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verfahren zum Löslichmachen von o-Nitrophenylmilchsäureketon.* Das Verf. zum Löslichmachen von *o-Nitrophenylmilchsäureketon* besteht darin, dafs man das Keton mit solchen aromatischen Sulfosäuren, bezw. deren löslichen Salzen vermischt, welche keine Amidogruppen enthalten. Gegenüber der bisher zu dem erwähnten Zweck verwendeten Essigsäure besitzen die genannten Salze im besonderen den Vorteil, die Druckmaschine nicht anzugreifen, ferner zum groſsen Teil billiger zu sein und feste und beständige Gemische zu geben, die zum voraus hergestellt und beliebig lange aufbewahrt werden können.

Kl. 12e. Nr. 149022 vom 6/3. 1902. [26/2. 1904].

Franz Gaess, Freiburg i. B., *Verfahren zur Darstellung von 1,4-Monoformylaminonaphtol.* Zur Acidylierung der Aminogruppe des 1,4-Aminonaphtols benutzte man bisher die Anhydride der Fettsäuren, vorzugsweise das Essigsäureanhydrid (s. Patentschrift 90596; C. **97**. I. 838), während in der Patentschrift 115334; C. **1900**. II. 1141) ganz allgemein die Verwendbarkeit gemischter Säureanhydride der Ameisensäure für die Formylierung angegeben wird. Es wurde nun gefunden, dafs die Acidylierung in einfacherer u. billigerer Weise dadurch bewirkt werden kann, dafs man salzsaures 1,4-Aminonaphtol mit ameisensaurem Natrium und Ameisensäure kocht. Die Einw. der Ameisensäure ist unter allen Umständen auf die Aminogruppe beschränkt; selbst bei groſsem Überschusse an Ameisensäure wird die Hydroxylgruppe nicht angegriffen, man erhält demgemäfs stets nur das Monoformylderivat, während bei einem Überschusse an Essigsäureanhydrid leicht das Diacetat entsteht. Am besten verwendet man salzsaures Aminonaphtol, dem man eine zur Bindung der Salzsäure hinreichende Menge ameisensauren Natriums zusetzt, u. Ameisensäure von etwa 90%. *1,4-Monoformylaminonaphtol* kristallisiert aus h. W. in kleinen, farblosen zu Rosetten gruppierten Nädelchen, F. 168°; es ist wl. in k. W., ll. in A.

Kl. 18b. Nr. 148536 vom 23/9. 1902. [22/2. 1904].

G. C. Carson, Redding (Calif.), **A. Miller**, Washington, u. **F. Hurst**, Redding (Calif.), *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung geschmolzener Metalle in einem mit saurem Futter und einem mit basischem Futter ausgekleideten Bessemerofen.* Bei

dem bisherigen Frischen von geschmolzenen Metallen, wobei dieselben zunächst in einer mit saurem Futter ausgekleideten Birne von Kohlenstoff u. Silicium befreit und dann in einer basisch zugestellten (ausgekleideten) Birne entphosphort wurden, geht durch das Umgießen des Metalles aus einer Birne in die andere viel Zeit verloren, u. das Metall kühlt sich auch nicht merklich ab. Zur Verminderung dieser Übelstände durchfließt nun das Metall die nur durch einen Überlauf getrennten beiden Frischofen im ununterbrochenen Strome.

Kl. 22b. Nr. 149322 vom 22/7. 1902. [25/2. 1904].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen unter Verwendung von Dimethyl- und Diäthyltoluidin.* Im Gegensatz zu den in dem Pat. 54113 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 284) erwähnten Farbstoffen aus p-Toluidin u. Tetramethyldiaminobenzhydrol, die nur einen graugrünen, erdigen Farbenton besitzen, u. den aus tetraalkylierten Benzhydrolen u. monalkylierten p-Toluidinen erhaltenen von gleichfalls stumpfer Nuance, liefern nun *tetraalkylierte Diaminobenzhydrole* mit *dialkylierten p-Toluidinen* bei Anwendung konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel u. nachfolgender Oxydation der entstandenen Leukobasen grünlichblaue bis blaugrüne Farbstoffe von außerordentlicher Schönheit u. Intensität. Die Anwesenheit von Aminowasserstoffen sowohl bei den primären, als bei den sekundären Aminen verhindert das Zustandekommen einer reinen Nuance, es erweist sich daher eine vollständige Alkylierung als unerläßlich zur Erfüllung dieser Forderung. Die Anwesenheit geringer Mengen monalkylierter Prodd. in den zur Kondensation gelangenden dialkylierten Verbb. macht sich bereits durch eine etwas trübere Nuance bemerkbar. Die Besetzung der Parastellung zur disubstituierten Aminogruppe ist von einschneidender Bedeutung, da Dimethylanilin, mit Tetramethyldiaminobenzhydrol kondensiert, einen ähnlichen Farbstoff nicht liefert. Kondensationen von Tetramethyldiaminobenzhydrolen mit dialkylierten p-Toluidinen in salzsaurer Lsg. liefern Farbstoffe von blauvioletter bis blauer Nuance, so daß die Annahme nahe liegt, daß der Methankohlenstoff in andere Stellung, voraussichtlich in Orthostellung zur disubstituierten Aminogruppe getreten ist, während er bei Benutzung von konz. Schwefelsäure in Metastellung sein dürfte.

Kl. 22b. Nr. 149409 vom 10/3. 1903. [26/2. 1904].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel. *Verfahren zur Darstellung von orangegelben, basischen Farbstoffen.* Orangegelbe, basische Farbstoffe werden erhalten, wenn man die Formylderivate des m-Phenylendiamins oder des m-Toluylendiamins (z. B. *Monoformyl-m-phenylendiamin* und *Diformyl-m-toluylendiamin*) für sich allein oder bei Ggw. dieser m-Diamine mit Ammoniaksalzen oder den Salzen der Aminbasen bei höherer Temperatur (150 bis 250°) verschmilzt. Die letzteren Verbb. scheinen hier lediglich als Kondensationsmittel zu wirken, denn die mit Chlorammonium oder salzsaurem Anilin erhaltenen Prodd. zeigen nahezu dieselben Nuancen u. genau dieselben Eigerschaften. Ebenso entstehen identische Prodd. bei Verwendung anderer Aminsalze, z. B. der salzsauren Toluidine, Naphtylamine oder Metadiamine. Das gewöhnlich für derartige Kondensationen angewendete Chlorzink liefert in diesem Falle ganz ungünstige Resultate, d. h. verhältnismäßig nur sehr schwach färbende Schmelzen. Die bei Gegenwart von m-Diaminen erhaltenen Farbstoffe sind wesentlich intensiver als die aus den Formylverbindungen allein erhaltenen Farbstoffe, und scheinen die günstigsten Bedingungen zur Farbstoffbildung die Verhältnisse von 1 Mol. Diformyl-m-diamin auf 2—3 Mol. m-Diamin, beziehungsweise von 1 Mol. Monoformyl-m-diamin auf etwa 1 Mol. m-Diamin zu bilden. Die neuen Farbstoffe gehören offenbar der *Akridin*reihe an, sind jedoch vom *Akridingelb* (Diamidodi-

methylakridin) vollständig verschieden; sie sind von viel röterer, mehr orangegelber Nuance, besitzen eine bessere Löslichkeit ihrer salzsauren Salze u. bessere Alkalibeständigkeit der Färbungen. Die Fluoreszenz der Lsgg. in W., A. oder kons. Schwefelsäure ist eine weit geringere als beim Akridingelb. Die Farbstoffe können sowohl zum Färben von tannierter Baumwolle, als namentlich für Lederfärberei vorteilhafte Verwendung finden zur Erzeugung phosphinartiger Töne.

Kl. 22e. Nr. 149638 vom 16/5. 1903. [26/2. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Indigo aus den durch Einwirkung von Alkaliamiden auf Phenylglycin und seine Abkömmlinge erhältlichen Leukoschmelzen.* Die durch Verschmelzen des Phenylglycins, sowie seiner Abkömmlinge (Homologen des Phenylglycins, *Ester und Anhydride des Phenylglycins* und seiner Homologen, *Phenylglycinylphenylglycin* und seine Homologen, die *am Stickstoff alkylierten Phenylglycine* u. die *α-arylierten Hydantoine*) mit Alkaliamiden erhältlichen Leukoschmelzen (Pat. 137955; vgl. C. **1903**. I. 110) liefern, in W. gel. und durch Einblasen von Luft oxydiert, die entsprechenden Indigofarbstoffe nur in unvollkommener Weise, indem nebenher stets eigentümliche rote, zum Teil in verd. SS. l. Verbb. (bis zu 20%) entstehen, welche die Qualität des darzustellenden Indigofarbstoffs verringern und die Ausbeute schmälern. Die Oxydation der genannten Leukokörper zu den entsprechenden Indigofarbstoffen geht nun glatt und ohne nennenswerte B. der erwähnten roten Nebenprodd. (2—3%) vor sich, wenn man dieselbe in Ggw. von *Alkalinitraten* vornimmt.

Kl. 24c. Nr. 148426 vom 2/12. 1902. [22/2. 1904].

Josef Schlör, Hellziehen, Post Langenbruck, Oberpfalz, *Verfahren zur Herstellung von Heizgas.* Die im Gaserzeuger gebildeten Gase werden, anstatt, wie bekannt, sämtlich durch die Brennstoffsäule geführt, um danach zur Vorwärmung der Verbrennungsluft verwendet zu werden, in zwei Ströme geteilt, von denen der eine den Brennstoff des Gaserzeugers bis zu einer bestimmten Höhe durchzieht u. vorwärmt, während der andere Teil der Gase, gegebenenfalls in verschiedenen Höhen, im unteren Teil des Gaserzeugers abgezogen und gleich darauf zur Vorwärmung der Verbrennungsluft eine Wärmeaustauschvorrichtung verwendet wird. Um den erstgenannten, zur Vorwärmung des Brennstoffs im Gaserzeuger bis zu einer bestimmten Höhe dienenden Gasstrom daran zu hindern, in den obersten, kalten Teil des Schachtes, durch den der frisch aufgegebene Brennstoff herabsinkt, aufzusteigen, wird in diesem Teil Druckluft von entsprechender Spannung eingeführt, welche behufs Anwärmung des noch frischen Brennstoffs angewärmt sein kann.

Kl. 26a. Nr. 148282 vom 18/6. 1903. [22/2. 1904].

Fritz Frank, **Eduard Marckwald**, Berlin, und **Martin Ziegler**, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur Verwertung des Bitumens aus Kupferschiefer, Alaunschiefer etc.* Bituminöse Kupferschiefer u. dgl. werden heute vor ihrer Verarbeitung in groben Stücken in Haufen aufgebaut und zur Entfernung des Bitumens angezündet u. schwelen gelassen. Um nun das Bitumen aus solchen Gesteinen nutzbringend zu entfernen, wird daraus unter Vermeidung der Schlackenbildung und des Totbrennens des Gesteins Generator- und Wassergas und Teer in der Weise gewonnen, dafs in dem in einem auf den App. aufgesetzten Vorwärmer vorgewärmten Gestein auf einer stark geneigten schiefen Ebene der letzte Teil des Bitumens durch abwechselndes Blasen mit Luft u. Wasserdampf zers. wird, wobei das h. Gestein gleichzeitig durch den Dampf aufgelockert und vor dem Totbrennen bewahrt wird.

Kl. 26c. Nr. 148648 vom 16/4. 1902. [24/2. 1904].

Paul Wienand, Charkow (Rufsl.), *Verfahren zur Herstellung eines brennbaren Gases aus flüssigen Brennstoffen und Verbrennungsgasen.* Bei diesem Verf. wird der flüssige Brennstoff (Öl) zerstäubt oder in Dampfform mit h., aus einer Feuerung kommenden Verbrennungsgasen gemischt. Um nun zu vermeiden, dafs das Öl bei der Verdampfung einer zu hohen, zersetzenden Temperatur ausgesetzt wird, wird der flüssige Brennstoff mit bereits abgekühlten Verbrennungsgasen oder mit in B. begriffenen Dämpfen gemischt und dann erst mit den h. Verbrennungsgasen in Berührung gebracht.

Kl. 29b. Nr. 148889 vom 25/12. 1902. [24/2. 1904].

Edmund Thiele, Barmen-Rittershausen, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.* Der aus einer Düse austretende Spinnflüssigkeitsfaden wird durch eine freihängende Fällflüssigkeitssäule, welche in einem unten in eine enge Öffnung endigenden Gefäfs nur durch den Luftdruck getragen wird, von oben nach unten hindurchgeführt, wodurch eine Reihe Mängel der bisherigen Einrichtungen zur Erzeugung künstlicher Seide vermieden werden sollen.

Kl. 40a. Nr. 149558 vom 8/4. 1903. [26/2. 1904].

The Cassel gold extracting company limited, Glasgow, *Verfahren zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas.* Bei Elektrolyse geschmolzenen Natriumhydrats unter Anwendung poröser Diaphragmen nach Pat. 97166 (vgl. C. **98**. II. 615) besitzen die letzteren eine ziemliche Wandstärke, wodurch Stromverluste entstehen. Diese sollen nun dadurch vermieden werden, dafs man dünnere *Diaphragmen* aus *Tonerde* oder *Natriumaluminat* verwendet. Dieselben werden hergestellt, indem man Tonerde oder Natriumaluminat mit W. anrührt und der M. durch Formen oder Pressen die gewünschte Gestaltung gibt. Die fertigen Diaphragmen werden dann bei niederer Temperatur zur Austreibung des W. getrocknet, so dafs die M. weder schmilzt, noch verglast.

Kl. 48d. Nr. 149566 vom 3/4. 1903. [24/2. 1904].

C. A. F. Kahlbaum, Berlin, *Verfahren zum Rotfärben kupferner oder verkupferter Gegenstände durch Erwärmen unter gleichzeitiger Anwendung Sauerstoff abgebender Körper.* Reine, dauerhafte und genügend dicke Farbschichten werden bei diesem bekannten Verf. nun erhalten, wenn man den Gegenstand in geschmolzene, *salpetrigsaure Salze* oder Gemische derselben bei Glühhitze eintaucht oder den in Glühhitze erhaltenen Gegenstand unter dauerndem Erhitzen und Wenden mit salpetrigsauren Salzen oder deren Mischungen bestreut.

Kl. 49i. Nr. 149440 vom 30/9. 1902. [23/2. 1904].

Eugen Polte, Sudenburg-Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung von massiven Körpern aus Wolfram und Blei.* Zur Herst. massiver Körper aus durch Kochen, Waschen, Schlämmen gereinigtem *Wolfram* und *Blei* werden diese Metalle in zerkleinertem, gekörntem oder pulverförmigem Zustande durch Stampfen, Walzen, in Kollergängen, Kugelmühlen oder sonstigen Einrichtungen Teil für Teil ineinander getrieben, d. h. vereinigt und nachher kalt oder warm durch Pressen in die gewünschte Form gebracht.

Kl. 53k. Nr. 148906 vom 20/8. 1901. [26/2. 1904].

Louis Graf, München, *Verfahren zur Herstellung eines von Eiweifs- und Pektinstoffen freien Extraktes aus Kaffee, Thee, Maté, Kakao, Kola, Chinarinde, Wald-*

meister und dergleichen. Die genannten Pflanzenextrakte eignen sich nicht ohne weiteres zur Herst. von Brauselimonade, da sie sich bei Berührung mit Kohlensäure trüben. Um dies zu vermeiden, werden die Extrakte mit *Kohlensäure* unter Druck erhitzt und die ausgefällten Eiweifs- und Pektinstoffe durch Filtrieren entfernt. Man erhält so *Kaffee, Thee-, Maté-, Kakao-, Kola-, Chinarinden-, Waldmeister-* und dergleichen *Extrakte*, die mit *kohlensaurem Wasser* sehr gut haltbare, insbesondere klarbleibende Getränke geben und auch geschmacklich allen Anforderungen entsprechen.

Kl. 78c. Nr. 148203 vom 1/9. 1901. [23/2. 1904].

Rheinische Dynamitfabrik, Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen.* Metallverbb. des Rhodanammoniums (*Metallrhodanammoniakverbb.*), insbesondere *Kupferammoniakrhodanat*, $Cu(NH_3CNS)_2$, hat sich als eine brauchbare *Sprengstoffkomponente*, allein oder in Verb. mit Kohlenstoff- und Sauerstoffträgern, insbesondere in Mischung mit Sauerstoffträgern, wie Kaliumchlorat als *Knallquecksilberersatz* erwiesen. Hierbei verfährt man vorteilhaft in der Weise, dafs man Sauerstoffträger, insbesondere Kaliumchlorat, mit *Rhodanammonium* gemischt in Metallkapseln, insbesondere Kupferkapseln füllt, einige Tropfen A., Ä.-A., Aceton oder ein anderes Rhodanammonium lösendes Agens hinzufügt und hierauf das Lösungsmittel verdunstet.

Kl. 80c. Nr. 149494 vom 4/4. 1903. [25/2. 1904].

Friedrich Carl Wilhelm Timm, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Portlandzement.* Die Herst. von Portlandzement geschieht durch ein aufeinander folgendes Brennen in Schacht- oder Ringöfen und in Flammöfen in der Weise, dafs die Rohstoffe von ihrer Kohlensäure ganz oder teilweise in den wirtschaftlich günstiger arbeitenden Öfen der ersten Art befreit werden, ohne dabei zu verfritten, und darauf weiter aufbereitet, gemischt und in Flammöfen zu Klinkern gebrannt werden.

Kl. 89d. Nr. 149380 vom 31/10. 1902. [23/2. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 147627 vom 28/2. 1902; vgl. C. **1904**. I. 336.)

Heinrich Winter, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker.* Das Verf. des Hauptpatents wird daher abgeändert, dafs zur Herst. der zersetzten Lsg. von *Invertzucker* oder anderen *Hexosen*, *Ammoniak*, *Ätzbaryt* oder *Ätzstrontion* benutzt wird. Bei Anwendung von Baryt oder Strontian empfiehlt es sich, die Lsg. der Zuckersorten zu verdünnen, um die lästige Schaumb. zu vermindern, und das Erhitzen bis zu schwach saurer Rk. mehrmals zu wiederholen.

Bibliographie.

Krafft, F., Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 5., vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1904. gr. 8. XIV u. 525 SS. mit 1 Spektraltafel u. Holzschnitten. Mark 9.

Lacassagne, A., Vinification de Vins rouges ordinaires à la petite propriété. Lille 1903. 8. 336 pg. av. figures. Mark 3,50.

Le Blanc, M., Lehrbuch der Elektrochemie. 3. vermehrte Auflage. Leipzig 1903. gr. 8. VIII und 284 SS. mit 31 Holzschnitten. Mark 6.

Meyer, V., und **Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. (2 Bände.) Band II: Cyklische Verbb.; Naturstoffe. Teil 2: Mehrkernige Benzolderivate von **P. Jacobson** und **A. Reissert**. Abteilung II. Leipzig 1903. gr. 8. SS. XIV und 289—664. Mark 10.

Band II, Teil I u. II (jetzt vollständig), 1902—1903. 1094 und 678 SS. Mark 44,50. — Band I (Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettreihe) ist vergriffen.

Middleton, R. E., Water Supply. Student's handbook. London 1903. roy. 8. 178 pg. with plans, tables and illustrations. cloth. Mark 8,80.

Pechmann, H. v., Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse, zum Gebrauch im chemischen Laboratorium des Staates zu München. 10. Auflage, revidiert von **O. Piloty**. München 1903. 8. 40 SS. Mark 1,50.

Pfeiffer, E., Physikalisches Praktikum für Anfänger, dargestellt in 25 Arbeiten. Leipzig 1903. gr. 8. VIII und 150 SS. mit 47 Holzschnitten. Leinenband Mark 3,60.

Posner, T., Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie für Studium u. Praxis. Leipzig 1903. 8. XXXI u. 435 SS. Leinenband. Mark 10.

Postolka, A., Lehrbuch der allgemeinen Fleichhygiene, nebst einer Sammlung der einschlägigen Normalien. Wien 1903. gr. 8. XI und 544 SS. mit 41 Abbildungen. Mark 12.

Realencyklopädie der gesamten Pharmazie. Handwörterbuch für Apotheker, Ärzte und Medizinalbeamte. Begründet von E. Geissler u. J. Möller. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von **J. Möller** u. **H. Thoms**. (In ca. 10 Bänden.) Band I: A—Antidyspepticum. Wien 1903. gr. 8. VII u. 720 SS. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.

Das Werk erscheint auch in Lieferungen zum Preise von je Mark 1,20.

Robine, R., L'industrie des Cyanures. Étude théorique et industrielle. Paris 1903. gr. in-8. av. 24 figures. Mark 13.

Rohland, P., Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. Leipzig 1903. gr. 8. V und 98 SS. Mark 2,80.

Rossum, C. M. F. van, Tables pour l'examen des Liquides sucrés en 4 langues (Hollandaise, Allemande, Française et Anglaise). Paris 1903. 8. Mark 4,50.

Sachsse, R., Kurzer Abriſs der anorganischen Chemie in leichtfaſslicher Darstellung. Bautzen 1903. 8. Mark 2,40.

— Leitfaden der landwirtschaftlichen Chemie. 2., verbesserte Auflage. Bautzen 1903. 8. Mark 2.

— Einführung in die Warenkunde. Teil I: Rohstoffe und Erzeugnisse aus dem Pflanzenreiche. Bautzen 1903. 8. Mark 3,20.

Treadwell, J. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. Wien 1903. gr. 8. mit 1 Spektraltafel und 14 Abbildungen. Mark 8.

Van't Hoff, J. H., Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie. 2. Aufl. Heft III: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. Braunschweig 1903. gr. 8. X und 155 SS. mit Abbildungen. Mark 4.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Hefte, 1901—1903. 262, 160 und 165 SS. mit Abbildungen. Mark 14.

Schluſs der Redaktion: den 22. Februar 1904.

ıcius & Brüning 8. 771.
p, P. 734.
, W. 766.
, R. 730.
k, F. 771.
ndler, P. 722.
lenthal, H. 748.
ımer, J. 731.
, F. 769.
d, W. 761.
, M. 763.
er, N. 745.
ss, P. 735.
ın, R. B. 752.
r, E. 717.
chmidt, C. 755.
ine, Ch. S. 736.
ıer, B. 706. 707. 5.
L. 772.
elmetti, J. G. 760.
, T. 708.
ne, J. S. 745.
el, H. 705.
ıs, F. 708.
nann, P. 754.
nelmayr, F. v. 722.
er, H. W. 759.
ing, V. 769.
ann 726.
nd, H. 712.
man, A. F. 727.
ıann, R. 705.
es, J. 756.
, F. 769.
l, K. 753.
itz, E. 739.
ısen, A. 741.
en, A. 742.
on, F. M. G. 714.
Kahlbaum, C. A. F. 772.
Kirchner, F. 714.
Kruis, K, 736.
Lauder, A. 732.
Lauth, Ch. 721.
Lenormand, C. 748.
Lewkowitsch, J. 758.
Ling, A. R. 736.
Long, J. H. 735.
Mailhe, A. 720.
Marckwald, E. 771.
Matthes 741.
Mavrojannis, A. 737.
Mc Kim Marriotte, W. 703.
Mecke 758.
Meusser, A. 753.
Miller, A. 769.
Mohr, O. 745.
Moissan, H. 709.
Moore, Ch. 722.
Moss, E. G. 712.
Moureu, Ch. 719. 731.
Müller, E. 707.
Mylius, F. 753.
Namias, R. 754.
Nash, L. M. 758.
Needham, E. R. 724.
Nencki, L. 758.
Oechsner de Coninck, W. 730.
Pacottet, P. 740.
Pauli, W. 733.
Pélabon, H. 708.
Perkin, A. G. 729.
Perkin jun., W. H. 720. 723. 724. 727.
Petersen, E. 720.
Pfeifer, O. 750.
Phipps, S. 729.
Picek, J. 710.
Pickel, G. 709.
Pierre, L. 763.
Plimmer, R. H. A. 756.
Podczaski, Th. 758.
Pollatschek, P. 741.
Polte, E. 772.
Pontius, J. 750.
Rabe, H. 764.
Raýman, B. 736.
Rheinische Dynamitfabrik 773.
Richards, J. W. 765.
Rössing, A. 757.
Rohland, P. 709.
Runge, C. 705.
Sabatier, P. 720.
Sainte-Claire Deville, E. 766.
Salzbergwerk Neu-Stafsfurt 768.
Schiess, E. 723.
Schlesinger, A. 739.
Schlör, J. 771.
Schmid, H. 765.
Schoeller, W. 726.
Schütze, A. 737.
Schumburg 740.
Schut jr., J. 737.
Semmler, F. W. 725.
Silberstein, A. 718.
Simmersbach, O. 752.
Skrabal, A. 713.
Smith, A. E. 720.
Sobotka, G. 768.
Société chimique des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier 769.
Stahl, A. F. 744.
Steele, B. D. 714.
Stefanowska, M. 734.
Stevenson, R. 703. 711.
Stüber 732.
Swaab, B. 745.
Tammann, G. 738.
Teichner, G. 714.
The Cassel gold extracting company limited 772.
Thibault, P. 724.
Thiele, E. 772.
Thode, C. 729.
Thorpe, J. F. 727.
Thorpe, Th. E. 756.
Timm, F. C. W. 773.
Tinkler, Ch. K. 732.
Totsuka, K. 739.
Traube, J. 714.
Trautmann, H. 739.
Trillat, A. 713.
Turrentine, J. W. 710.
Ulzer, F. 755.
Valenta, E. 706.
Valeur, A. 731.
Viala, P. 740.
Vitali, D. 749.
Vournasos 761.
Walther, G. 703.
Watson, H. J. 764.
Wheeler, L. P. 714.
Wienand, P. 772.
Wieske, P. 745.
Windisch, R. 742.
Winter, H. 773.
Wohl, A. 746. 748. 755.
Ziegler, M. 771.
Zumpfe, K. 716.

Patent-Anmeldungen.

aten am Schlufs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

: 29. Februar 1904.

M. 23608. **Bier**, Verfahren zur Herstellung n dunklen — mittels enthülsten Farbmalzes. hlenbauanstalt und Maschinenfabrik vorm. brüder Seck, Dresden. 4/6. 1903.

F. 17923. **Diazoverbindungen**, Verfahren zur rstellung der — sulfurierter m-Diamine. rbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, chst a. M. 24/8. 1903.

F. 17706. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur rstellung von gelben, besonders zur Bereiıg von Farblacken geeigneten —. Farbwerke m. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6. 1903.

. 18295. **Staubtilgungsmittel**, Verfahren zur rstellung eines —. Max Leuchter, Berlin. 6. 1903.

B. 29389. **Sterilisieren**, Verfahren zum — ı Natur- und Kunstbutter und Milch sowie n Pasteurisieren und Sterilisieren von fettigen l flüssigen Stoffen. Charles de Bock, St. Josse ı Noode b. Brüssel. 31/5. 1901.

B. 35363. **Lösliche Stärke**, Verfahren zur rstellung — mittels Permanganats. Otto Bredt Co., Unterbarmen. 5/10. 1903.

8. März 1904.

. 24165. **Aminomethansulfosäuren**, Verfahren zur Gewinnung von Salzen N-dialkylierter —. Dr. E. Knoevenagel, Heidelberg. 26/8. 1902.

17g. L. 17419. **Gasförmige Gemische**, Verfahren zur Zerlegung schwer kondensierbarer — in ihre Bestandteile, insbesondere von Luft zur Gewinnung von Stickstoff und Sauerstoff durch wiederholte fraktionierte Destillation und Rektifikation der verflüssigten Gemische. René J. Levy u. André Heibronner, Clayton-Manchester. 5/11. 1902.

22a. B. 32366. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 15/8. 1902.

22b. F. 17388. **Farbstoffe der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/2. 1903.

22b. F. 17339. **Farbstoffe der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen —; Zus. z. Anm. F. 17388. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/2. 1903.

22d. B. 34992. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen —. Zus. z. Pat. 144762. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/8. 1903.

24e. C. 11910. **Wassergas**, Verfahren zur Herstellung von —. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Cöln a. Rh. 10/7. 1903.

Klasse:

26 a. D. 12123. **Leuchtgas**, Verfahren zur Erzeugung von —. Bruno Duttenhofer, Karlsruhe. 30/12. 1901.

30 h. A. 9543. **Leicht emulgierbare Präparate**, Verfahren zur Herstellung mit Wasser — aus Fetten und Ölen; Zus. z. Anm. A. 8688. Dr. Arthur Köpp, Leipzig. 10/12. 1902.

491. S. 17456. **Homogene Körper**, Verfahren zur Herstellung — aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 19/1. 1903.

491. S. 17760. **Homogene Körper**, Verfahren zur Herstellung — aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen; Zus. z. Anm. S. 17456. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 12/3. 1903.

82 a. N. 6787. **Trocknen**, Verfahren des — mittels elektrischer Endosmose. W. Nernst u. A. Coehn, Göttingen. 24/6. 1903.

89 d. B. 33840. **Zuckerabläufe**, Verfahren zum schnellen Entzuckern von — und zur Gewinnung von Viehfutter. Wilhelm Benemann, Neu-Schönsee b. Schönsee, Westpr. 7/3. 1903.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige

richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Antiquarkatalog 321, **Chemie**, 2675 Nummern, versendet gratis **Kerlers Antiquariat, Ulm.**

Visitkarten für Chemiker

100 St. ff. lithograph. i. Kästchen **Mk. 1.20.**

Theodor Kaiser, Berlin 12. Muster gr.

Der Inhaber des deutschen Patentes No. 111 914, betreffend:

„Verfahren zur Verwertung der abgenutzten glycerinhaltigen Masse von Buchdruckwalzen und ähnlichen Materialien"

ist bereit, dieses Patent zu verkaufen oder darauf Licenzen zu erteilen.

Etwaige Interessenten belieben sich zu wenden an

A. du Bois-Reymond, Max Wagner, Patentanwälte,

Berlin NW. 6, Luisenstrasse 29.

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Soeben erschien:

Kobert, Prof. Dr. R., Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen

für Naturforscher, Ärzte, Medizinalbeamte. Mit 6 Figuren und 13 Tabellen im Text. gr. 8°. 1904. geh. M. 3.—.

Schmidt, Privatdoc. Dr. J., Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904.

gr. 8°. 1904. geh. M. 5.—.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 11. S. 775—850.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Aachen. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Kofoid (R. N.), Rückschlagsventil für Saugpumpen 775.
Haas (J.), Neue Exsikkatorform 775.
Hesse (A.), Neue Laboratoriumsapp. 775.
Bodenstein (M.), Quecksilberbogenlampe aus Quarz 775.
Taverne (H. J.), Vakuum im chemischen Laboratorium 775.
Siebert (C.), Hochgradige Thermometer aus Quarzglas 776.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Le Chatelier (H.), Klassifizierung in der Chemie 776.
Spring (W.), Verminderung der Dichte gewisser Körper infolge starken Druckes 776.
Böttger (W.), Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen 777.
Ponsot (A.), Osmose 779.
Quincke (G.), Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen 779.
Boudouard (O.), Allotrope Umwandlungen der Nickelstahle 779.
Porter (T. C.), Magnetismus 779.
Bichat (E.), Fortleitung der n-Strahlen durch Drähte 780.
Homfray (J.) und Guye (Ph. A.), Oberflächenspannung und Molekularkomplexe homologer aktiver Körper 780.
Deslandres (H.), Verteilung der Strahlen in den Bandenspektren 781.
Bodenstein (M.), Knallgaskatalyse durch Platin 781.
Rupe (H.), Vorlesungsvers. 782.

Anorganische Chemie.

Warburg (E.), Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen 782.
Gray (A. W.), Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladung 783.
Travers (M. W.) u. Fox (Ch. J.), Dampfdrucke flüssigen Sauerstoffs 783.
Marie (C.) und Marquis (R.), Einw. der Kohlensäure auf Natriumnitritlsgg. 783.
Boulouch (R.), B. der Phosphorsulfide in der Kälte 783.
Dervin (E.), Einw. der Hitze und des Lichtes auf die Schwefelkohlenstofflösungen der Gemische von Phosphorsesquisulfid und Schwefel 784.

de Watteville (C.), Flammenspektra der Alkalimetalle 784.
Bültemann (A.), Elektrolytische Darst. dreiwertiger Vanadiumsalze 784.

Organische Chemie.

Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Einw. von reduziertem Nickel in Ggw. von Wasserstoff auf die Halogenderivv. der Fettreihe 785.
Fürstenhoff (J. A.), Katalytische Darst. gewisser organischer Aluminiumverbb. 785.
Carré (P.), Glykolphosphorsäureester 786.
Geisow (H.), Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden 786.
Lapworth (A.), Einw. von Halogenen auf Verbb., welche die Carbonylgruppe enthalten 787.
Pottevin (H.), Biochemische Synthese des Oleïns und einiger Ester 787.
Holleman (A. F.) und Voerman (G. L.), Quantitative Unters. betr. die Baeyersche Spannungstheorie 787.
Morrell (R. S.) und Hanson (E. K.), Spaltung der α,β-Dioxybuttersäure in ihre optisch aktiven Konstituenten 788.
Hann (A. C. O.) u. Lapworth (A.), Kondensation von Aldehyden mit Acetessigsäurementhylester 788.
Lespieau, γ-Chloracetessigester 788.
Bowack (D. A.) u. Lapworth (A.), Derivv. des Cyanessigsäurementhylesters 789.
Sellier (E.), Glutamin 789.
Trey (H.), Rotationserscheinungen der Laktose 789.
Litterscheid (F. M.), Verbb. des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin 790.
Doran (R. E.), Tautomerer Charakter der Acylthiocyanate 791.
Simon (L. J.), Diureïde: Homoallantosäureester 791. — Glyoxylureïde: Allantoin und Allantosäure 792.
Houben (J.), Synthese von KW-stoffen mittels magnesiumorganischer Verbb. und Methylsulfat 792.
Van Loon (J. P.), Benzidinumlagerung 792.
Holleman (A. F.) und Van Loon (J. P.), Benzidinumlagerung 793.
Simon (O.), Methylenverbb. und zwei neue Homologe des Orcins 793.
Boehm (R.), Methylenverbb. in der Phloroglucinreihe 794.
Delange (R.), Dichlormethendioxypropylbenzol und Propylbrenzkatechincarbonat 797.
Perkin (A. G.) und Perkin (F. M.), Elektrolytische Oxydation von Phenolen 798.
Boehm (R.), Flavaspidsäure 798. — Aspidin 799. — Phloraspin 801.
Jackson (C. L.) und Porter (H. C.), Additionsprodd. des o-Benzochinons 801.
Francis (F. E.) und Davis (O. Ch. M.), Einw. von Stickstoffsulfid auf organische Substanzen 803.
Chattaway (F. D.), Dibenzoylchlorimid 803.
Freer (P. C.) und Novy (F. G.), Organische Peroxyde 803.
Houben (J.), Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf Laktone 804.
Crossley (A. W.), Einw. von Brom auf 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol 805.
Garner (J. B.), Δ_3-Keto-R-hexenderivv. 806.
Forster (M. O.) u. Micklethwait (F. M. G.), Einw. von Stickstoffperoxyd auf 1-Nitrokampfen 807.
Tutin (F.) und Kipping (F. St.), Die vier optisch isomeren l-Menthylamine und ihre Salze 808.
Heckel (E.) u. Schlagdenhauffen (Fr.), Kopalharz und ein neues Kino aus Dipterix odorata Willd. 808.
Winston (J. H. C.), Einw. von AA. auf die Tetrazoniumchloride des Benzidins und des o-Tolidins 808.
Tattersall (G.), Spaltung des d-l-Methylhydrindamins. Isomere Salze des d- und l-Methylhydrindamins mit d-Chlorkampfersulfosäure 809.
Acree (S. F.), α-Naphtylmagnesiumbromid 810. — Reduktion des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen 810.
Bucherer (H. Th.), Einw. schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbb. 811.
Haller (A.) und Guyot (A.), Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Anthrachinon. Symmetrisches γ-Dihydroxyl-γ-diphenylhydroanthracen 814.
König (W.), Neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen 814.
Jowett (H. A. D.), Konstitution des Epinephrins 816.
Decker (H.) u. Klauser (O.), Papaveriniumbasen 817.

Physiologische Chemie.

Maquenne (L.), Natur des rohen Stärkekorns 819.
Fernbach (A.), Zus. der Kartoffelstärke 819.
Pozzi-Escot (M. E.), Chemische Natur der Diastasen 819.
Wittmann (K.), Chemie der Hagebutte 820.
Seissl (J.), Wanderung und Rückwanderung des Stickstoffs und der wichtigsten Aschenbestandteile im Blatt und Stengel von Polygonum sachalinense 820.
Charabot (E.) und Hébert (A.), B. der Terpenverbb. in den chlorophyllhaltigen Organen 820.
Charabot (E.) u. Laloue (G.), B. und Verteilung einiger organischer Substanzen beim Mandarinenbaum 821.
Morawitz (P.), Blutgerinnung 821.
Fuld (E.) und Spiro (K.), Einfluss einiger gerinnungshemmender Agenzien auf das Vogelplasma 821.
Röhmann (F.), Sekret der Bürzeldrüsen 822.
Quinau (Cl.), Spezifische Erythrolyse 822.
Gilardoni (A.), Einfluss des alkal. Mineralw. auf Stickstoff- und Harnsäureausscheidung 823.

Blum (L.), Antitoxinb. bei Autolyse 823.
Mayer (A.), Einfluß von Rhodanverbb. auf den Stoffwechsel 824. — Menge des Rhodans im menschlichen Speichel und Harn bei Gesunden und in einigen Krankheitszuständen 824.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Coupin (H.), Assimilation der AA. und Aldehyde durch Sterigmatocystis nigra 824.
Omelianski (W.), Trennung der Wasserstoff- und Methangärung der Zellulose 825.
Alliot (H.), Rationelle Gärung in der Brennerei 825.
Sewerin (S. A.), Neue in Butter Aroma bildende Bakterienart 825.
Adler (O.), Eisenbakterien in ihrer Beziehung zu den therapeutisch verwendeten natürlichen Eisenwässern 826.
Kita (T.), Mikroorganismen und Zers. des gekochten Reises 826.
Samkow (S.), Physiologie des Bacillus prodigiosus 826.
v. Freudenreich (E.), V. der streng anaeroben Buttersäurebazillen und über andere Anaerobenarten bei Hartkäsen 826.
Ellrodt (G.), Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lsgg. 827.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rullmann (W.), Rkk. des oxydierenden Enzyms der Kuh- und Frauenmilch 827.
Collins (S. H.), Zus. der Milch in Nordengland 828.
Pleissner (M.), Relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Ölen 828.
Otto (R.) und Tolmacz (B.), Neues Konservierungsmittel für Fruchtsäfte „Werderol" 829.
Katz (J.), Kaffeingehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses 829.
Kryz (F.), Vergleichende Selbstverss. bei möglichst wasserarmer Kost, die durstlöschende Wirkung einiger alkal. Tafelwässer und des Wiener Hochquellenw. festzustellen 829.

Pharmazeutische Chemie.

Hanausek (E.), Pharmakognosie 830.
Lami (P.), Verhalten der Alkaliseifen in wässeriger Lsg., ihre Vereinbarkeit mit Medikamenten und ihre Wirkung 830.
Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 830.
Jene (C.), Kollodiumwolle des Deutschen Arzneibuchs 831.
Holdermann (E.), Hydrargyrum oxycyanatum 831.

Agrikulturchemie.

Stutzer (A.), Agrikulturchemiebericht über Fortschritte im Jahre 1903 831.
Thiele (R.), Best. der Zahl der Mikroorganismen im Boden 831.
Herzberg (W.), Flachsprüfungen 832.
Demoussy (E.), Einfluß der dem Boden entströmenden Kohlensäure auf die Vegetation 832.
v. Czadek (O.), Eisenaufnahme von Spinat bei Düngung mit Eisensalzen 832.

Analytische Chemie.

König (J.), Best. des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Fll., sowie des Gehaltes gefärbter Lsgg. mittels des Diaphanometers 832.
Mohr (O.), Brennstoffunterss. 833.
Ruata (G. Q.), Quantitative Analyse bei der bakteriologischen Diagnose der Wässer 833.
Procter (H. R.), Neue Methoden zur technischen Wasseranalyse 833.
Brochet (A.) und Petit (J.), Anwendung des Wechselstromes bei der Elektrolyse 833.
Pearce (F.) und Couchet (Ch.), Reduktion durch Wechselstrom 834.
Lefeldt (M.), Urtitersubstanzen und Normalflüssigkeiten 834.
Michaelis (L.), Eigenschaften der Nilblaubase 834.
Foerster (O.), Maercker-Büringsche Lsg. 834.
Keiser (E. H.) und Forder (S. W.), Best. von freiem Kalk und von sogenanntem „totgebranntem" Kalk 835.
Lecocq (E.), Rk. des Molybdäns 836.
Tarugi (N.), Hydroxylaminsalze in der qualitativen Analyse 836.
Ley (H.), Neue Weinsäure-Bestimmungsmethode 837.
Benz (G.), Best. der löslichen Kohlehydrate in Nahrungsmitteln 837.
Witte (H.), Gewichtsanalytische Stärkebest von G. Baumert und H. Bode, angewandt auf Mehl und Handelsstärke 837.
Lührig (H.), Beurteilung von Eierteigwaren 838.
Niegemann (C.), Best. der unverseifbaren Stoffe in Leinölen 839.
Weirich (J.) u. Ortlieb (G.), Quantitativer Nachw. einer organischen Phosphorverb. in Traubenkernen und Naturweinen 840.
Hegland (J. M. A.), Quantitative Best. des Zuckers im Harn 840.
Tóth (J.), Best. des Nikotins 840.
Nihoul (E.) und Van de Putte (L.), In Gerbstofflsgg. vor sich gehende Umwandlungen 840.

Technische Chemie.

Trögler (F.), Technische Verarbeitung des Alaunsteins von Beregászsz (Ungarn) auf Alaun und schwefelsaure Tonerde 841.
Dralle (Ch.), Glasindustrie 841.
Neuburger (A.), Herst. von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege 841.
Guillet (L.), Konstitution und Eigenschaften der Vanadinstahle 842.
Pietrusky (K.), Das Bettsche elektrolytische Verf. zum Reinigen von Blei 842.
v. Lippmann (E. O.), Rübenzuckerfabrikation 842.

Sellier (E.), Einw. des Kalkes auf gewisse Stickstoffsubstanzen des Rübensaftes 842.
Pellet (H.), Best. der Reinheit des Rübensaftes 843.
Krümmel (H.), Raffinieren von Cottonöl 843.
Knapstein (K.), Zerstäubungsverf. beim Färben von Stoffen und Ketten 843.
Künkler (A.), Pfälzer Rohpetroleum 843.
Chikashige (M.) und Matsumoto (H.), Mängel des uncarburierten Wassergases als Brennquelle für Laboratoriumsgebrauch 844.
Schmatolla (E.), Vorzüge der Gasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung 844.
Will (W.), Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entw. der organischen Chemie 844.

Patente.

Haultain (H. E. T.) und Stovel (H. R.), Aufbereitung v. Erzschlämmen unter Zuhilfenahme von Ölen oder Fetten und W. 845*.
Mierisch (O.) und Eberhard (O.), Darst. alkoholfreier, gegorener Getränke unter Verwendung von Pilzen der Gattung Sachsia 845*.
Spence (P.) & sons lim., Darst. von Titanverbb. 846*.
Stephan (A.), Darst. einer Santalolformaldehydverb. 846*.
Ritsert (E.), Darst. von Verbb. aromatischer Aminocarbonsäureester mit Phenoläthersulfosäuren 846*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Überführung von Anthranilodiessigsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure, bezw. Anthranilsäure 847*.
Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Darst. von goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen 847*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. eines blauen Schwefelfarbstoffs 848*.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. von Indigo in trockenen Stücken 848*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von bromiertem Indigo 848*.
Kalle (R.) & Co., Darst. eines Destillats aus Baldrianwurzel und Pfefferminzblättern 849*.
Matzka (W.), Gewinnung eines für die Darst. von Schwefelbädern geeigneten Präparates 849*.
Ganz & Co., Eisengiefserei und Maschinenfabriks-Akt.-Gesellschaft, Auslaugen von Metallen aus Erzen oder anderen metallhaltigen Stoffen auf elektrolytischem Wege 849*.
Elektrochemisch. Fabrik Kempena. Rh., Dr. Brandenburg & Weyland, Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen und wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art 849*.
The Waring chemical company, Gewinnung von reinem Schwefelzink aus schwefelsauren Legg. 850*.
Bibliographie 850.

Namenregister.

Acree, S. F. 810.
Adler, O. 826.
Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation 848.
Alliot, H. 825.
Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken, vormals Joh. Rud. Geigy 847.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 847. 848.
Benz, G. 837.
Bichat, E. 780.
Blum, L. 823.
Bodenstein, M. 775. 781
Boehm, R. 794. 798. 799. 801.
Böttger, W. 777.
Boudouard, O. 779.
Boulouch, R. 783.
Bowack, D. A. 789.
Brochet, A. 833.
Bucherer, H. Th. 811.
Bültemann, A. 784.
Carré, P. 786.
Charabot, E. 820. 821.
Chattaway, F. D. 803.
Chikashige, M. 844.
Collins, S. H. 828.
Couchet, Ch. 834.
Coupin, H. 824.
Crossley, A. W. 805.
Czadek, O. v. 832.
Davis, O. Ch. M. 803.
Decker, H. 817.
Delange, R. 797.
Demoussy, E. 832.
Dervin, E. 784.
Deslandres, H. 781.
Doran, R. E. 791.
Dralle, Ch. 841.
Eberhard, O. 845.
Elektrochem. Fabrik Kempen am Rhein, Dr. Brandenburg & Weyland 849.
Ellrodt, G. 827.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 848.
Fernbach, A. 819.
Foerster, O. 834.
Forder, S. W. 835.
Forster, M. O. 807.
Fox, Ch. J. 783.
Francis, F. E. 803.
Freer, P. C. 803.
Freudenreich, E. v. 826.
Fürstenhoff, J. A. 785.
Fuld, E. 821.
Ganz & Co., Eiseng.- u. Maschinenfabriks-Akt.-Gesellsch. 849.
Garner, J. B. 806.
Geisow, H. 786.
Gilardoni, A. 823.
Guillet, L. 842.
Guye, Ph. A. 780.
Guyot, A. 814.
Gray, A. W. 783.
Haas, J. 775.
Haller, A. 814.
Hann, A. C. O. 788.
Hanson, E. K. 788.
Haultain, H. E. T. 845.
Hanausek, E. 830.
Hébert, A. 820.
Heckel, E. 808.
Hegland, J. M. A. 840.
Heraeus, W. C. 775.
Herzberg, W. 832.
Hesse, A. 775.
Holdermann, E. 831.
Holleman, A. F. 787. 793.
Homfray, J. 780.
Houben, J. 792. 804.
Jackson, C. L. 801.
Jene, C. 831.
Jowett, H. A. D. 816.
Kalle, R. & Co. 849.
Katz, J. 829.
Keiser, E. H. 835.
Kipping, F. St. 808.
Kita, T. 826.
Klauser, O. 817.
Knapstein, K. 843.
König, J. 832.
König, W. 814.
Kofoid, R. N. 775.
Krümmel, H. 843.
Kryz, F. 829.
Künkler, A. 843.
Laloue, G. 821.
Lami, P. 830.
Lapworth, A. 787. 788. 789.
Le Chatelier, H. 776.
Lecocq, E. 836.
Lefeldt, M. 834.
Lespieau 788.
Ley, H. 837.
Lippmann, E. O. von 842.
Litterscheid, F. M. 790.
Lührig, H. 838.
Mailhe, A. 785.
Maquenne, L. 819.
Marie, C. 783.
Marquis, R. 783.
Matsumoto, H. 844.
Matzka, W. 849.
Mayer, A. 824.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. Nr. 11. 16. März.

Apparate.

R. N. Kofoid, *Ein Rückschlagsventil für Saugpumpen.* Das in Fig. 20 wiedergegebene Ventil ist eine Modifikation des bekannten Bunsenventils. Es kann aus ziemlich dickwandigem Glasrohr, einem Stückchen Glasstab u. Kautschukschlauch leicht hergestellt werden. Die Konstruktion ist aus der Figur ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 110. Januar.)

Fig. 20.

ALEXANDER.

J. Haas, *Eine neue Exsikkatorform.* Der neue Exsikkator soll eine Verbesserung des HEMPELschen Exsikkators sein, namentlich hinsichtlich erleichterten Einbringens und späterer Entfernung des Trockenmittels, als welches vorzüglich Phosphorsäureanhydrid in Betracht kommt. Eine am Untergefäße des Exsikkators oben angebogene Rinne dient als oberer Aufnahmeort für das Trockenmittel. Der flach gebaute Deckel ruht sicherer auf seinem Untergefäß, und ein Luftraum von nur geringer Höhe befindet sich über dem Trockenmittel. Zu beziehen durch STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf a. Rh. (Chem.-Ztg. **27**. 1273. 30/12. 1903.) WOY.

A. Hesse, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. *Titriergefäße* mit weißem Emailleboden sollen das Unterlegen eines weißen Bogens überflüssig machen. Sie sind gegen jede chemische Einw. unempfindlich. — 2. Neue *Extraktionsröhren.* Das Heberrohr des SOXHLETschen Extraktionsapp. ist ins Innere der Rohre verlegt und wird in deren Boden durch einen Korkstopfen eingefügt. Der Korkstopfen kann eventuell durch Chromgelatine gedichtet werden, um einer Fettaufnahme vorzubeugen. Zu beziehen durch KAEHLER & MARTINI-Berlin. (Chem.-Ztg. **28**. 18. 6/1.) WOY.

Max Bodenstein, *Quecksilberbogenlampe aus Quarz.* (**W. C. Heraeus Hanau.**) Die Lampe hat H-Form, das fast horizontale Mittelstück ist ca. 17 cm lang u. hat 1 cm Durchmesser. Der Strom wird durch eingeschmolzene Iridiumdrähte in die vertikalen Schenkel eingeführt; die Drähte tauchen außen in angeschmolzene, mit Hg gefüllte Rohrstutzen. Elektrische Anwärmung des Quecksilbers in einem seitlichen horizontalen Tubus schließt den Strom. Die Lampe brennt sehr ruhig und ökonomisch, gibt ein grünliches, an ultravioletten Strahlen reiches Licht; die Strahlen werden vom Quarz sehr wenig absorbiert. Der anfangs auftretende Ozongeruch verschwindet, wenn die Lampe heiß wird. (Z. f. Elektrochemie **10**. 123. 19/2.)

W. A. ROTH-Berlin.

H. J. Taverne, *Das Vakuum im chemischen Laboratorium.* Beschreibung der verschiedenen zur Vakuumerzeugung konstruierten Apparate und Überblick über die mit Hilfe der Vakuumdest. erzielten wissenschaftlichen Resultate. (Chemisch Weekblad **1**. 217–21. 229—33. 241—45. 253—56. 23/1. 30/1. 6/2. 13/2.) HENLE.

C. Siebert, *Hochgradige Thermometer aus Quarzglas.* Sn, K und Na eignet sich nicht zur Füllung von Quarzthermometern, wohl aber das Hg. Einschlufsthermometer, bis +580° mit N_2 unter 20 Atm. gefüllt, zeigen nach mehrmaligem Erhitzen keine Nachwirkung. Mit N_2-Füllung von 60 Atm. kann man Thermometer herstellen, die bis +720° brauchbar sind. Die Skala besteht aus Nickelstahl. Bisher sind 35 cm lange Thermometer hergestellt, die eine Teilung von +300 bis +750° C. in $^5/_1$° besitzen. (Preis 145 Mark.) (Z. f. Elektrochemie **10**. 158. 26/2. [10/2.].)
W. A. Roth-Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Le Chatelier, *Klassifizierung in der Chemie.* Seit der Aufstellung des Phasengesetzes und der Betrachtung chemischer Erscheinungen nach thermodynamischen Gesichtspunkten kann das Gesetz der konstanten Verbb. nicht mehr alleinige Grundlage der Klassifikation u. Nomenklatur sein, sondern es mufs dazu für chemische Systeme eine Einteilung nach Anzahl u. Beschaffenheit der Phasen kommen. Diese wird vielfach durch die Kontinuität der Erscheinungen (z. B. stetige Lösungsreihen) erschwert und ist bis jetzt nur in einzelnen Fällen, so bei technisch wichtigen Legierungen durchgeführt worden. Zur Darlegung des in derartigen Fällen einzuschlagenden Klassifikationsverf. wählt Vf. das Beispiel des Eisens, wobei die Formen *Cementit*, *Troostit*, *Martensit*, *Austenit*, *Ferrit* und *Sorbit* genau definiert und eingehend beschrieben werden. (Journal de Chimie Physique **1**. 481 bis 500. Jan. Paris. Collège de France.) Mittasch.

W. Spring, *Verminderung der Dichte gewisser Körper infolge starken Druckes.* Bei einer Anzahl Metallen sowie anderen Stoffen bewirkt sehr starker Druck (über 10000 Atmosphären, statt einer Dichtezunahme eine Abnahme [bei $(NH_4)_2SO_4$ z. B. von 1,773 auf 1,750]. Für diese vom Vf., sowie von Kahlbaum näher untersuchte Erscheinung wird eine Erklärung versucht, indem dieselbe in Zusammenhang mit der Volumenänderung beim Schmelzen gebracht wird. Es wird angenommen, dafs nicht vollkommen sphärische Körper unter dem Einflufs eines allseitig wirkenden starken Druckes teilweise zum „Fliefsen" gelangen, also eine Änderung ihrer molekularen Struktur im Sinne einer Verminderung der Viskosität erfahren (Pseudoschmelzung). Wenn diese Auffassung zutrifft, so müssen Körper, die sich beim Schmelzen ausdehnen, durch starken Druck auch eine Volumenvergröfserung erfahren und umgekehrt. Diese Folgerung wird durch die Erfahrung bestätigt. Beispiele der ersteren Art sind Sn, Pb, Cd, Ag, während Bi sich beim Schmelzen zusammenzieht und dementsprechend auch bei starkem Druck an D. zunimmt. Vf. stellte Drähte aus verschiedenen Metallen her, indem dieselben durch enge Öffnungen gepreſst wurden, und beobachtete, dafs Bi-Draht zunächst völlig biegsam war u. erst nach einigen Biegungen in den spröden Zustand zurückkehrte, wodurch die Annahme eines durch hohen Druck bewirkten Fliefsens gestützt wird. Die erhaltenen Drähte wurden je in 2 Teile geteilt, und die eine Hälfte bis nahe dem F. erhitzt, wobei sie in den n. Zustand zurückkehrte. Tauchte man nun den „angelassenen" u. den „geflossenen" Draht gemeinsam in eine Salzlsg. desselben Metalls, so konnte mittels eines empfindlichen Galvanometers ein schwacher Strom nachgewiesen werden. Die Spannung beträgt bei Sn 0,11, Pb 0,12, Cd 0,20, Ag 0,98, Bi 0,385 Millivolt. Bei den vier ersten, unter Volumenvergröfserung schmelzenden Metallen war der „geflossene" Draht Kathode, beim Bi Anode. — Analoge Resultate wurden mit polierten Metallstäben und ausgewalzten Bändern erhalten. Über die Dichteunterschiede einiger Metalle bei 16° gibt folgende Tabelle Auskunft:

Metall	D. im geflossenen Zustande	D. des gewalzten Metalles	D. des angelassenen Metalles
Pb . . .	11,3351	11,3348	11,3410
Sn . . .	7,3011	7,3016	7,3137
Cd . . .	8,6558	8,6603	8,6633
Ag . . .	10,2485	10,2531	10,2696
Bi . . .	9,8522	—	9,8354

Man muſs hiernach zwischen dem „wahren“ festen Zustande, in welchem ein Metall keine merkliche Deformation erfahren kann, und dem „scheinbaren“ festen Zustande unterscheiden, der durch den Verlust kristallinischer Struktur und die Fähigkeit des Fliefsens charakterisiert ist. Gewisse Stoffe gehen leicht in diesen Zustand über (plastische Metalle), während andere diese Fähigkeit in sehr geringem Mafse oder gar nicht besitzen; Stoffe der letzteren Art (Kohle, Sand) lassen sich auch durch noch so hohen Druck nicht zu einer einheitlichen M. vereinigen. (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 1066—82. 10/2. 1904. [Novbr. 1903.] Lüttich. Instit. de chimie générale.) MITTASCH.

Wilhelm Böttger, *Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen.* Die Wichtigkeit der Kenntnis von den Löslichkeiten swl. Körper für die analytische und physikalische Chemie wird auseinandergesetzt. Die vom Vf. angewendete Untersuchungsmethode ist ausschliefslich die Best. des elektrischen Leitvermögens bei $\pm 20^{\circ}$; die Methode ist die einzige, die eine schnelle Messung des zeitlichen Verlaufes der Sättigung gestattet. Die Fehlerquellen der Methode (Aufnahme von l. Bestandteilen aus dem Glas und den Elektroden, Einfluſs der Korngröfse auf die Löslichkeit, Absorption der Elektroden, Einfluſs der Verunreinigungen des W., Hydrolyse etc.) werden besprochen. Es werden Widerstandsgefäfse nach KOHLRAUSCH (Z. f. physik. Ch. **44**. 203; C. **1903**. II. 275) und etwas vom Vf. modifizierte verwendet; letztere gestatten eine vollständige Füllung, sicheren Verschluſs auch unter W. und schnelles Absitzen der Bodenkörper. Die Widerstandskapazität wird während der Verss. nicht nachgeprüft. Die Korngröfse der Bodenkörper wird nicht gemessen, sondern folgt indirekt aus den Angaben der Herstellungsbedingungen. Ein deutlicher Einfluſs der Korngröfse war selten wahrzunehmen, besonders deutlich bei $PbSO_4$ u. PbO. Das Leitvermögen des (aus einer verzinnten Blase destillierten) W. betrug im Mittel 1×10^{-6} (0,7—1,4) und wurde vor und nach oder parallel der Unters. der Lagg. gemessen. Es hielt sich in den Gefäfsen lange Zeit konstant. Die Sättigung der Lagg. wurde beim Rotieren der Widerstandsgefäfse meist in überraschend kurzer Zeit erreicht.

Die Beweglichkeiten der in Betracht kommenden Ionen werden ausführlich diskutiert; für 20° werden folgende Werte angenommen: $Ag^{\cdot}$ 57,0, $H^{\cdot}$ 340, $Tl^{\cdot}$ 68,8, $^1/_2Ca^{\cdot\cdot}$ 54,5, $^1/_2Pb^{\cdot\cdot}$ 64,5, Cl' 68,5, Br' 70,1, J' 69,2, CNS' 59,1, CN' 58,5, $Ag(CN)_2'$ 45,4, BrO_3' 48,3, JO_3' 35,5, OH' 180,2, $^1/_2CO_3''$ 63, $^1/_2C_2O_4''$ 66,7, $^1/_2SO_4''$ 71,4, $^1/_2PO_4'''$ 75.

Die durch die Hydrolyse bedingte Unsicherheit in der Berechnung der Normalität aus dem Leitvermögen beträgt nur bei wenigen Salzen mehr als 1—2%. Das Leitvermögen des W. wird stets abgezogen, eine deutliche Änderung der Löslichkeit des Salzes mit dem Leitvermögen, d. h. dem CO_2-Gehalt des W. war nur beim $PbCO_3$ zu bemerken (s. die folgende Tabelle).

Zur Best. der Gesamtkonzentration wurden bei den löslichsten Salzen Analysen gemacht, bezw. die Daten anderer Forscher (z. B. HULETT $CaSO_4$) benutzt; teilweise dienten Schätzungen des Dissociationsgrades unter Benutzung der für ähnliche Salze gefundenen Werte.

$\varkappa \times 10^6$ Lag. Minus $\varkappa \times 10^6$ W.		Gesamtkonzentration $\frac{\text{Äquival.}}{\text{Liter}}$
1,02	1,01	$8{,}3 \times 10^{-6}$
1,54	1,28	$1{,}3 \times 10^{-5}$
1,61	1,34	$1{,}3 \times 10^{-5}$

Salz	Temperatur. °	$(\varkappa_{\text{Lag.}} - \varkappa_{\text{W.}}) \times 10^6$	Ionenkonzentration in Äquivalenten im Liter	Gesamtkonzentration
$CaSO_4$	19,94	19,68	$1{,}56 \times 10^{-3}$	$2{,}99 \times 10^{-3}$
$AgCl$	19,95	1,33	$1{,}06 \times 10^{-5}$	$1{,}06 \times 10^{-5}$
$AgBr$	19,96	0,057	$4{,}5 \times 10^{-7}$	$4{,}5 \times 10^{-7}$
$AgCNS$	19,96	0,096	$8{,}3 \times 10^{-7}$	$8{,}3 \times 10^{-7}$
$Ag(AgCN_2)$	19,96	0,15	$1{,}50 \times 10^{-6}$	$1{,}5 \times 10^{-6}$
$AgCN$	19,96	0,19	$1{,}64 \times 10^{-6}$	$1{,}6 \times 10^{-6}$
$AgBrO_3$	19,94	663,9	$6{,}30 \times 10^{-3}$	$6{,}7 \times 10^{-3}$
$AgJO_3$	19,95	14,05	$1{,}52 \times 10^{-4}$	$1{,}54 \times 10^{-4}$
Ag_2O	19,96	29,27	$1{,}23 \times 10^{-4}$	$1{,}84 \times 10^{-4}$
Ag_2O	24,94	35,98	$1{,}39 \times 10^{-4}$	$2{,}16 \times 10^{-4}$
$Ag_2C_2O_4$	19,96	28,76	$2{,}33 \times 10^{-4}$	$2{,}40 \times 10^{-4}$
Ag_3PO_4	19,96	6,10	$4{,}5 \times 10^{-5}$	$4{,}6 \times 10^{-5}$
$TlCl$	19,96	168,0	$1{,}22 \times 10^{-3}$	$1{,}36 \times 10^{-3}$
$TlBr$	20,06	220,9	$1{,}59 \times 10^{-3}$	$1{,}64 \times 10^{-3}$
TlJ	20,15	26,18	$1{,}89 \times 10^{-4}$	$1{,}92 \times 10^{-4}$
$TlCNS$	19,94	140,0	$1{,}09 \times 10^{-3}$	$1{,}20 \times 10^{-3}$
$TlBrO_3$	19,94	108,0	$9{,}22 \times 10^{-3}$	$9{,}95 \times 10^{-3}$
$TlJO_3$	19,95	154,2	$1{,}47 \times 10^{-3}$	$1{,}52 \times 10^{-3}$
$Tl_2C_2O_4$	19,96	534,4	$3{,}94 \times 10^{-3}$	$6{,}36 \times 10^{-3}$
Tl_2S	19,96	216,0	?	$0{,}86 \times 10^{-3}$
$PbCl_2$	19,95	53,54	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0,0168 $PbCl^{\cdot}$ 0,0109 Cl' 0,0444 $PbCl_2$ 0,00127	$6{,}92 \times 10^{-2}$
$PbBr_2$	19,96	36,92	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0,0106 $PbBr^{\cdot}$ 0,0110 Br' 0,0322 $PbBr_2$ 0,00114	$4{,}55 \times 10^{-2}$
PbJ_2	20,10	338,4	$2{,}53 \times 10^{-3}$	$2{,}61 \times 10^{-3}$
$Pb(CNS)_2$	19,96	26,40	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0,0121 $PbCNS^{\cdot}$ 0,00727 $CNS^{\cdot}$ 0,00315 $Pb(CNS)^{\cdot\cdot}$ 0,000615	$2{,}79 \times 10^{-2}$
$Pb(BrO_3)_2$	19,94	46,55	$4{,}11 \times 10^{-3}$	$5{,}78 \times 10^{-3}$
$Pb(JO_3)_2$	19,95	6,5	$6{,}5 \times 10^{-5}$	$6{,}67 \times 10^{-5}$
PbO (je nach der Korngröfse)	19,96	29,94	$1{,}22 \times 10^{-4}$	$1{,}85 \times 10^{-4}$
	19,96	25,5	$1{,}04 \times 10^{-4}$	$1{,}58 \times 10^{-4}$
	19,96	19,7	$0{,}81 \times 10^{-4}$	$1{,}15 \times 10^{-4}$
PbC_2O_4	19,96	1,52	$1{,}16 \times 10^{-5}$	$1{,}22 \times 10^{-5}$
$Pb_3(PO_4)_2$	19,95	0,14	$9{,}8 \times 10^{-7}$	$1{,}0 \times 10^{-6}$
$PbSO_4$, I.	19,95	34,76	$2{,}56 \times 10^{-4}$	$2{,}77 \times 10^{-4}$
	24,95	40,19	$2{,}66 \times 10^{-4}$	$2{,}88 \times 10^{-4}$
Je nach der Korngröfse, II.	19,94	35,05	$2{,}58 \times 10^{-4}$	$2{,}79 \times 10^{-4}$
	24,95	40,63	$2{,}69 \times 10^{-4}$	$2{,}92 \times 10^{-4}$

Die so erhaltenen Löslichkeitsdaten werden benutzt, um die *quantitative Trennung von Jodiden und Chloriden*, bezw. *Bromiden und Chloriden durch Thallosulfat* (JANNASCH und ASCHOFF 1892) theoretisch zu diskutieren. Das Ergebnis

stimmt mit der Erfahrung, daſs die Trennung im ersten Fall durchführbar ist, im zweiten Fall nicht, befriedigend überein.

Die Löslichkeitsdaten differieren von denen KOHLRAUSCHs (s. o.) wenig; für AgCl und AgBr findet KOHLRAUSCH etwas höhere Werte. Vf. schätzt den maximalen mittleren Fehler seiner Messungen auf ca. $0{,}01 \times 10^{-6}$. Auſser dem AgCl war auch das Ag_3PO_4 gegen Licht auſserordentlich empfindlich; bei belichtetem Ag_3PO_4 war überhaupt kein Sättigungspunkt zu erkennen. Der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Modifikationen des Silbercyanids ist reell. Die für AgCl und AgBr gefundenen Differenzen gegen KOHLRAUSCH erklären sich vielleicht durch die Annahme verschiedener Zustände der Bodenkörper. (Z. f. physik. Ch. **46**. 521—619. [Okt. 1903.] Leipzig. Phys.-Chem. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Ponsot, *Osmose.* Veranlaſst durch eine Arbeit von GUILLEMIN (s. S. 424) weist Vf. auf seine diesbezüglichen Arbeiten hin u. verbreitet sich über das Verhältnis von osmotischem Gleichgewicht und Dampfdruck. Wenn man von dem osmotischen Druck einer Lsg. spricht, muſs man stets den Druck angeben, welchem diese Lsg. unterworfen ist, oder den Druck, den das mit ihr in osmotischem Gleichgewicht stehende W. erfährt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 356—58. [8/2.*].) MITTASCH.

G. Quincke, *Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen.* Fl. Gallerte besteht aus unsichtbaren Schaumkammern mit fl. Schaumwänden, starre Gallerte aus Kammern mit erstarrten Schaumwänden. Durch Biegen und Dehnen wird die Leimgallerte doppelbrechend, ebenso beim Aufquellen und Schrumpfen. Über Stärke und Sinn dieser Doppelbrechung werden ausführliche Mitteilungen gemacht. Sie ist um so bedeutender, je schneller die Leimgallerte das W. aufnimmt oder verliert. — Ähnliche positive oder negative Doppelbrechung wie Leimgallerte zeigen geronnene Kolloidlsgg. (Kieselsäure, Eisenhydroxyd, Eiweiſs, Stärke, Tannin, arabischer Gummi); ferner gallertartige Ndd. von $CaCO_3$, Ferrocyankupfer, As_2S_3, S; Gallerte aus gemischter A.-W.-Lsg. von $MnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$ u. s. w. — Klebrige Fll. werden wie feste Körper durch Dehnung oder Kompression doppelbrechend, wobei die optische Achse der Richtung der gröſsten Dilatation parallel ist; die Doppelbrechung verschwindet nach Ablauf der Relaxationszeit. Feste Körper sind Fll. mit groſser Viskosität und langer Relaxationszeit; die elastische Nachwirkung erzeugt bei ihnen ähnliche Änderungen der Gestalt und Dimensionen wie bei zähen Fll. Bei alter kolloidaler Eisenhydroxydlsg. beträgt die Relaxationszeit wenige Sekunden; bei Leimlsg. 10 Minuten bis 1 Stunde oder noch mehr. Vegetabilische Membranen und tierische Gewebe sind aufgequollene oder geschrumpfte Schaummassen oder Gallerte mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumkammern; darum zeigen sie auch positive oder negative Doppelbrechung mit zur Oberfläche n. optischer Achse. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 258—65. 11/2. [4/2.*].) MITTASCH.

O. Boudouard, *Allotrope Umwandlungen der Nickelstahle.* Nach einer früher beschriebenen Methode (s. S. 340) wurden Nickelstahle mit verschiedenem Ni-Gehalt und ca. 0,12 oder 0,8% C näher untersucht; die von höherer wie von niederer Temperatur erreichten Umwandlungspunkte werden tabellarisch zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 370—71. [8/2.*].) MITTASCH.

T. C. Porter, *Magnetismus.* Vf. hat eine groſse Zahl Verss. über den Einfluſs eines starken magnetischen Feldes auf die Orientierung entstehender u. wachsender Kristalle angestellt, jedoch im wesentlichen mit negativem Resultat. Die Verss. werden dadurch erschwert, daſs auch viele andere Einflüsse (Luftfeuchtigkeit, Tem-

peratur, Beschaffenheit der Oberfläche u. s. w.) wirksam sind. Besonders eingehend untersucht wurden Eisenalaun und MARIGNACs Salz, ohne daſs jedoch sicher entschieden werden konnte, ob tatsächlich eine bestimmte Orientierung erfolgt oder nicht. — Eine Anzahl weiterer Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs fein verteiltes Fe in einer Röhre zu Oxyden verbrannt oder mit S in S-Verbb. übergeführt wurde. Befand sich die Röhre hierbei zwischen den Polen eines starken Magneten, so zeigte das entstehende zusammenhängende Prod. die Eigenschaften eines schwachen Magneten. (Proc. Royal Soc. London **73**. 5—12. 19/2. [26/11.* 1903.].)
MITTASCH.

E. Bichat, *Fortleitung der n-Strahlen durch Drähte.* Es wird ausgeführt, daſs die von CHARPENTIER (s. S. 628) beobachtete Leitung der physiologischen Strahlen und eines Teiles der von Lichtquellen ausgesandten n-Strahlen durch Metalldrähte der durch totale Reflexion in einem gebogenen Glasstabe erfolgenden Fortleitung von Lichtstrahlen analog ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 329—31. [8/2.*].)
MITTASCH.

J. Homfray und **Ph. A. Guye**, *Oberflächenspannung und Molekularkomplexe homologer aktiver Körper.* Die Unters. homologer aktiver Körper hinsichtlich ihrer Drehung der Polarisationsebene hat gezeigt, daſs die Gröſse $[\alpha]_D$ und ebenso die molekulare Rotation $[M]_D$ bei einer Anzahl Reihen mit nur einem a. C-Atom ein Maximum passiert. Diese Tatsache kann theoretisch auf zweifache Weise gedeutet werden: 1. Sie kann von der Dissymmetrie des Moleküls selbst herrühren, die mit einem bestimmten Glied der Reihe ein Maximum durchschreitet. — 2. Sie kann auf einer Polymerisation oder Association einfacher Moleküle zu komplexen beruhen (FRANKLAND). Um diese Frage zu entscheiden, wählten Vff. die Best. der Oberflächenspannung als Methode. Das allgemeine Resultat lautet dahin, daſs der Durchgang der Drehung durch ein Maximum nur durch die molekulare Dissymmetrie bedingt sein kann, also die erstere Auffassung die zutreffende ist.

Experimentelles: Die zu untersuchenden Verbb. muſsten frei von Hydroxylgruppen sein und ferner nur ein a. C-Atom und eine einzige variable Gruppe enthalten. Diesen Anforderungen entsprechen die zwei gewählten homologen Reihen. 1. *Fettsaure Ester des Amylalkohols* von der Zus. I. (Formiat, Acetat, Butyrat, Stearat). — 2. *Fettsaure Ester des Äthylmalats* von der Zus. II. (R = Propionyl, Butyryl, Valeryl, Caproyl, Önanthyl, Caprylyl, Pelargonyl, Caprinyl).

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ CH_2\cdot OOCR \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} H \\ RCOO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$

Auſserdem wurden noch untersucht Amyltrichloracetat, Äthyllaktat, Äthylbenzoyllaktat und Isobutylvaleriat. Die Oberflächenspannung wurde bei verschiedenen Temperaturen durch Messung der kapillaren Steighöhe (nebst Messung der D. und Refraktion) ermittelt und der Temperaturkoeffizient k berechnet.

Bei Vergleich der zahlenmäſsigen Resultate fällt vor allem auf, daſs die Temperaturkoeffizienten k im allgemeinen bedeutend höher als 2,12 (dem theoretischen und durch RAMSAY vielfach bestätigten Wert) sind; sie liegen für die Mehrzahl der untersuchten Fll. nahe 3 und erreichen in zwei Fällen sogar die Zahl 3,6. Je komplizierter ein Molekül, desto höher liegt der Wert k, auch ist er in der Malatreihe bedeutend höher als bei den Amylderivaten. Man muſs also, wie bereits von DUTOIT und FRIDERICH hervorgehoben, darauf verzichten, den Wert k als eine Konstante für alle (nicht associierte) Verbb. zu betrachten. Bei steigender Temperatur nimmt k nur wenig ab, so daſs die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur durch eine gerade Linie dargestellt wird; diese Tatsache ist das Kennzeichen der Konstanz des Molekulargewichts im unter-

suchten Temperaturgebiet. — Die untersuchten Ester sind demnach nicht associierte, sondern eher dissociierte Verbb., da bei solchen der Wert k höher liegen muſs; die letztere Annahme wird durch die Darlegungen von LONGINESCU (s. Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **1903**; C. **1903**. II. 1045), sowie durch einige kryoskopische Messungen der Vff. gestützt. — Eine andere mögliche Auffassung ist die, daſs die höheren k-Werte auf einer unvollkommenen Sphärizität der Moleküle beruhen; eine Entscheidung über diese Frage kann erst durch weitere Unterss. getroffen werden. (Journal de Chimie Physique **1**. 505—44. Jan. 1904. [Okt. 1903.] Genf. Lab. de Chimie physique de l'Univ.) MITTASCH.

H. Deslandres, *Verteilung der Strahlen in den Bandenspektren.* Vf. hat früher ein Gesetz, betreffend die Konstitution von Bandenspektren, ausgesprochen, das in vorliegender Veröffentlichung näher präzisiert und an dem Beispiel der 2. Gruppe der N-Banden bestätigt wird. Die Bandenspektren verdienen eine eingehendere Unters., weil sie mehr als die Linienspektren mit der Form u. Struktur von Atom u. Molekel verknüpft sind (siehe S. 245). Das Gesetz wird folgendermaſsen formuliert: Jede Bande ist in Bezug auf ihre Schwingungszahlen teilbar in Serien zusammengehöriger Strahlen, wobei jede Serie so beschaffen ist, daſs die successiven Intervalle eine arithmetische Progression bilden; die Verhältnisse der Serien sind nahezu oder völlig gleich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 317—23. [8/2.*]. MITTASCH.

Max Bodenstein, *Heterogene katalytische Reaktionen. I. Knallgaskatalyse durch Platin.* Der Vf. miſst die Geschwindigkeit, mit der sich Knallgas, von der normalen Zus. und Gas mit einem Überschuſs einer der Komponenten, an Platinoberflächen zu W. verbindet, wobei die Temperatur der Pt-Oberflächen durch einen im Inneren zirkulierenden Wasserstrom konstant gehalten wird. Die Geschwindigkeit wird aus der Druckabnahme bei konstantem Volumen abgeleitet. Die Rk. geht, wenn die Pt-Oberfläche ganz rein ist, schon bei Zimmertemperatur mit meſsbarer Geschwindigkeit vor sich. Schlägt sich das gebildete W. auf dem Pt nieder, so ist die Rk. unabhängig von der Zus. des Gases angenähert von der ersten Ordnung; der tatsächlich gemessene Vorgang ist wahrscheinlich die Lösungsgeschwindigkeit des O_2 in der Wasserhaut; die Verbrennung der gel. Gase im oder am Pt geht mit fast unendlicher Geschwindigkeit vor sich. Treibt man die Verss. so weit, bis fast alles Gas verbrannt ist, so steigen die Konstanten erheblich, wahrscheinlich weil dann der Verbrennungsprozeſs nachhinkt, und die Gase in der Wasserhaut eine endliche Konzentration besitzen. Das tritt um so leichter ein, je unwirksamer das Pt ist. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist auſserordentlich klein, 1—2%, wie bei physikalischen Vorgängen, eine Stütze für die Annahme, daſs nicht die Verbrennungs-, sondern die Lösungsgeschwindigkeit gemessen wird. Bei höherer Temperatur sind die Zunahmen der „Konstanten“ kleiner, weil die Geschwindigkeit der Verbrennung schneller wächst als die der Lsg. des O_2. Die Geschwindigkeit, mit der der H_2 sich im W. löst, kommt als die gröſsere weniger in Betracht. Die aus den Verss. abgeleitete Lösungsgeschwindigkeit des O_2 (1,6 ccm pro qcm Wasseroberfläche und Minute) ist nach Verss. mit CO_2 (BOHR 1890, 1900) von der wahrscheinlichen Gröſsenordnung.

Vermeidet man die B. einer Wasserhaut dadurch, daſs man das Pt wärmer hält als die Umgebung, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdoppelt und folgt einem Gesetz der ersten Ordnung nicht mehr. Man miſst alsdann wahrscheinlich die Lösungsgeschwindigkeit des O_2 im Pt, der eine schnelle Vereinigung im Metall folgt; die Rk. ist aber — scheinbar — nicht von der ersten Ordnung, weil vom Pt ein Gegenstrom von fortdiffundierendem Wasserdampf ausgeht, der die Verss. stört. Der Temperaturkoeffizient ist auch hier klein, etwa 3% pro Grad. Wie bei den

„feuchten“ Verss. verhält sich normales und H_2-reiches Knallgas gleich; während sauerstoffreiches bei feuchter Pt-Fläche abnehmende Konstanten zeigt, nehmen sie bei trockener Oberfläche noch stärker zu als bei normaler Zus. des Gases; die einfachste Erklärung ist die, daſs die Lösungsgeschwindigkeit des H_2 im Pt erheblich gröſser ist als die des O_2.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Gaskonzentration und der Temperatur wenig abhängig sind, kann man nur durch „Vergiftung“ des Pt die Rk. verlangsamen und die Komplikation des Gegenwindes und der Entmischung verringern; alsdann müſste sich die Reaktionskurve der von der Theorie geforderten Gestalt nähern. Das ist bei Vergiftung durch Jod (Baden des Pt in $^1/_{5000}$-n. J-Lsg.) angenähert der Fall.

Die von NERNST-BRUNNER vorgeschlagene Zerlegung einer heterogenen Rk. in mehrere verschieden schnell verlaufende Phasen läſst sich auf die Verss. mit feuchter Pt-Fläche übertragen; danach muſs man an die Stelle des Lösevorganges die Diffusion des O_2 im W. setzen. Diese berechnet sich aus der der CO_2 zu 0,0014; der Vf. leitet aus seinen Verss., die zu zu groſsen Zahlen führen müssen, $0{,}0048 \frac{\text{ccm}}{\text{cm} \times \text{Minute}}$ ab. An trockenen Pt-Oberflächen müſste die Rk., wenn keine Komplikationen auftreten, unendlich schnell verlaufen. An vergifteten Oberflächen muſs das Gas durch eine Schicht von PtJ_2 oder dergl. diffundieren. An Pt geht die Rk. zu schnell vor sich, als daſs man den Grund der katalytischen Wirkung finden könnte. Verss. mit den langsamer wirkenden Cu und Ag sind in Arbeit. (Z. f. physik. Ch. **46**. 725—76. Leipz. Phys.-Chem. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Hans Rupe, *Ein Vorlesungsversuch.* Zur Vorzeigung der Brennbarkeit des Chlorgases in Ätherdampf stellt Vf. cylindrische Standgefäſse aus dickem Glase von 25—30 cm Höhe u. 6—8 cm lichter Weite, die 2—3 Finger hoch mit Ä. beschickt werden, in h. gemachtes W. ein. Sobald der Ä. siedet, leitet man durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr von 2—3 mm lichter Weite einen durch konz. H_2SO_4 gewaschenen Chlorstrom einige cm hoch über den Ä. Nach einiger Zeit entzündet sich das Chlor und brennt im Ätherdampf mit orangeroter Flamme, die man bis 10 cm lang werden lassen kann. Dabei entweicht eine dichte Ruſswolke aus dem Cylinder, vermischt mit Salzsäuredämpfen. Nähert man die Chlorflamme der Öffnung des Gefäſses, so entzündet man den Dampf des unzersetzten Ä.; senkt man dann das Glasrohr in den Cylinder hinein, so hat man oben die mit grünem Saume brennende Ätherflamme, unten die rote Flamme des brennenden Chlors. Der Versuch ist ganz ohne Gefahr. (Chem.-Ztg. **33**. 86. 27/1. Basel.) WOY.

Anorganische Chemie.

E. Warburg, *Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen.* Vf. will bestimmen, wieviel Ozon pro Coulomb Leitungsstrom in genügend schwach ozonisiertem Gas, in dem keine Desozonisierung stattfindet, gebildet wird. 93%iger getrockneter O_2 wird in verschiedenen Apparaten einer stillen Spitzenentladung von 4—12000 Volt und 17—94 Amp. ausgesetzt und der Ozon in Natriumarsenitlsg. aufgefangen und titriert. B. von Stickoxyden fand nicht statt. Der Ozongehalt war in maximo 1% des maximalen. Die Ozonmenge pro Coulomb ist bei gleicher Stromstärke unabhängig vom Potential der (negativen) Spitze und unabhängig von der Form der Anode; sie sinkt langsam bei steigender Stromstärke. Bei positivem Spitzenpotential steigt die Ozonmenge pro Coulomb schnell mit der Stromstärke und ist bei der gleichen Stromstärke für positives Spitzenpotential erheblich gröſser

als für negatives. In Bezug auf die bei der O_3-B. zu leistende Arbeit ist die Entladung aus negativer Spitze bei möglichst kleinem Spitzenpotential und kleiner Stromstärke am vorteilhaftesten. Der SIEMENSsche Generator arbeitet 4—5-mal so vorteilhaft als die Spitzenentladung. Die O_3-B. beruht nicht auf einem elektrolytischen Vorgang, sondern auf den bei der stillen Entladung auftretenden Kathoden- und kurzwelligen ultravioletten Strahlen. (Ann. der Physik [4] **13**. 464—76. 16/2. 1904. [15/11. 1903.] Berlin. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Arthur W. Gray, *Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladung.* Vf. vergleicht den durch einen SIEMENSschen Ozonisator hindurchgeschickten Leitungsstrom mit der M. des erzeugten Ozons. Das Leuchten des im Generator befindlichen Gases kann bei einer plötzlichen starken Ladung auch beim Laden, nicht nur beim Entladen, eintreten. Solange die angelegte Potentialdifferenz unter einem gewissen Wert ist, bleibt die Kapazität des Generators konstant, wächst dann mit zunehmendem Potential langsam, ohne daſs Leuchten eintritt, und vergröſsert sich mit dem Eintreten des Leuchtens plötzlich auf das 2—3-fache des Anfangswertes. Ozonbildung tritt auch ohne sichtbares Leuchten sofort mit dem Ansteigen der Kapazität auf. Die M. des Ozons pro Coulomb Leitungsstrom scheint, unabhängig von der Potentialdifferenz zwischen den Generatorelektroden und von der gebrauchten Elektrizitätsmenge, eine konstante Gröſse zu sein. Es wurden höchstens 12000 Volt und 7—11 Stromstöſse pro Sekunde verwandt; die Desozonisierung war bei dem geringen O_3-Gehalt des O_2 zu vernachlässigen. Man erhält für einen gegebenen Energieverbrauch das meiste O_3, wenn die angelegte Potentialdifferenz nicht gröſser gemacht wird, als unbedingt nötig, was den technischen Erfahrungen entspricht. (Ann. der Physik [4] **13**. 477—91. 16/2. 1904. [Okt. 1903.] Berlin. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Morris W. Travers und **Charles J. Fox**, *Dampfdrucke flüssigen Sauerstoffs.* (Journal de Chimie Physique **1**. 545—52. — C. **1904**. I. 8.) MITTASCH.

C. Marie und **R. Marquis**, *Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumnitritlösungen.* Kürzlich (S. 439) hat MEUNIER aus gewissen Verss. geschlossen, daſs CO_2 die HNO_2 aus $NaNO_2$-Lsgg. nicht verdrängen kann. Diese Schluſsfolgerung steht im Widerspruch mit den Resultaten, welche die Vff. bei der Darst. der Nitrosulfide u. Nitroprusside (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 137 u. 473; C. **96**. I. 537. 800) erhalten haben. Durch einige einfache Verss., z. B. durch Einleiten von CO_2 in eine $NaNO_2$-Lsg., welche KJ und Stärke enthielt, erbringen Vff. den Beweis, daſs die HNO_2 aus dem Natriumnitrit durch CO_2 in der Tat verdrängt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 367. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

R. Boulouch, *Bildung der Phosphorsulfide in der Kälte.* Gibt man zu einer Lsg. von S und P_4S_3 in CS_2 einige Jodkristalle, so scheiden sich im Laufe von 1—2 Tagen, vor allem bei starker Belichtung, Kristalle von der Zus. P_4S_5 ab, F. 180—210°, die hartnäckig CS_2 zurückhalten. Die besten Ausbeuten werden bei Anwendung einer Lsg. von 22 g P_4S_3 und 5 oder 7 g S in 200 ccm CS_2 erzielt. Obgleich die Zus. des Körpers unabhängig von der Konzentration der Lsg. zu sein scheint, gehört dieses Sulfid, ebenso wie die von DERVIN (siehe folgendes Ref.) beschriebene Verb. P_2S_{11}, wahrscheinlich zur Kategorie der gemischten Kristalle. — Um in der Kälte eine direkte Verb. des P u. S zu erzielen, wurden flüssige Gemische der beiden Körper in geschlossenen Röhren längere Zeit dem Licht ausgesetzt. Nach der Belichtung enthielten die Röhren ein Gemisch von gewöhnlichem P, rotem P, S und Schwefelphosphor. Lsgg. von P u. S in CS_2 reagierten selbst

in direktem Sonnenlicht kaum; in Ggw. einiger Jodkristalle erfolgte indessen, wenn der S im Überschufs zugegen war, im Laufe von 1—2 Tagen eine reichliche Abscheidung von hellgelben Nadeln des Sulfids P_2S_6. Dieses Sulfid ist jedoch nicht das einzige, welches man auf diese Weise erhalten kann. Setzt man zu der einen Überschufs von S enthaltenden Lsg., sobald das Wiederauftreten der Jodfärbung das Ende der Rk. anzeigt, nach u. nach etwas P hinzu, so verschwindet die Jodfärbung wiederum und erscheint von neuem, sobald aller P in Rk. getreten ist. Wird der Phosphorzusatz mehrmals wiederholt, so verwandeln sich die ersten Kristallnadeln schliefslich in warzenförmige Kristallgebilde, die anscheinend aus niederen Sulfiden bestehen. Läfst man andererseits den S, immer noch in jodhaltger CS_2-Lsg., auf überschüssigen P reagieren, so entstehen kleine Kristalle von der Zus. P_2S_5. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 363—65. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

E. Dervin, *Beobachtungen in Bezug auf die Einwirkung der Hitze und des Lichtes auf die Schwefelkohlenstofflösungen der Gemische von Phosphorsesquisulfid und Schwefel.* Auf die Publikation von BOULOUCH (siehe vorstehendes Ref.) Bezug nehmend, erinnert Vf. an seine Verss. über die Einw. von Hitze u. Licht auf die Lsgg. von S und Phosphorsesquisulfid in CS_2 (Bull. Soc. Chim. Paris **41**. 433). Er hatte damals gefunden, dafs Hitze und Licht in der gleichen Weise wirken, und dafs bei Verwendung eines Gemisches von 1 Mol. P_4S_3 und $^1/_2$ Mol. S gelbliche Nadeln von P_2S_4 (P_2S_6) und Kristalle von der Zus. $P_6S_{11} = P_4S_3 \cdot 2P_2S_4$ entstehen. Diese Auflösung der Formel P_6S_{11} ergibt sich aus folgenden 3 Rkk.: 1. P_6S_{11} spaltet sich beim Erhitzen mit CS_2 auf 210° in P_2S_4, welches auskristallisiert, und P_4S_3, welches gel. bleibt. — 2. Beim Erhitzen von P_6S_{11} mit einer Lsg. von P_4S_3 in CS_2 auf 210° tritt diese Spaltung nicht ein. — 3. Wird P_2S_4 mit einer Lsg. von P_4S_3 in CS_2 auf 210° erhitzt, so bildet sich P_6S_{11} zurück. — Die Sulfide P_6S_{11} und P_4S_5 (letzteres von BOULOUCH dargestellt) sind nach Ansicht des Vfs. nicht identisch.

Mit Lsgg. von 110 g P_4S_3 und 16—32 g S in 400 ccm CS_2 erhält man ein Gemisch von P_2S_4 u. P_6S_{11}; bei weiterem Steigen der S-Menge entsteht nur noch die Verb. P_2S_4. Das Licht braucht zur Beendigung der Rk. 1—2 Monate, eine Temperatur von 210° nur 2 Stunden. Das durch Einw. von Licht erhaltene Reaktionsprod. besteht nur zum geringen Teil aus gut ausgebildeten Kristallen von P_2S_4 u. P_6S_{11}, der gröfste Teil ist ein Kristallmagma, das, wie folgt gereinigt, ebenfalls Kristalle von P_2S_4 liefert: Man wäscht dieses Magma mit k. CS_2, bringt es in eine lange, mit CS_2 gefüllte Glasröhre, schm. diese zu und erhitzt sie am unteren Ende auf 100°, während sie am oberen Ende durch k. W. gekühlt wird. Nach eintägigem Erhitzen befindet sich das gesamte Magma als nadelförmiges P_2S_4 im oberen Teil der Röhre. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 365—66. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

C. de Watteville, *Flammenspektra der Alkalimetalle.* Verschiedene Teile einer Flamme liefern — offenbar infolge ungleicher Temperatur — verschiedene Spektra, und zwar liegen die Verhältnisse so, dafs ein Teil der Linien (1. Hauptserie) immer gleich bleibt, während andere (Nebenserien) im Flammengrunde (dem das Swanspektrum liefernden Kerne) schärfer hervortreten. Diese Einteilung der Flamme stimmt überein mit Beobachtungen LENARDs über die Elementarzonen des Lichtbogens und scheint zu zeigen, dafs die Produktion der Strahlen eine rein thermische Erscheinung ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 346—49. [8/2.*].) MITTASCH.

A. Bültemann, *Elektrolytische Darstellung dreiwertiger Vanadiumsalze.* Die spiralige Pt-Anode befindet sich in einer mit einer konz. Lsg. der jeweiligen S. gefüllten Tonzelle; die cylindrische Pb- (Sulfat, Oxalat) oder Pt-Elektrode (Bromid, Chlorid) ist vor der Benutzung sorgfältig zu reinigen. Die Lsg. rührt man durch

Einleiten von H_2 oder CO_2 durch; dann treten an der Kathode nur Spuren von H_2 auf. Vf. arbeitet mit 8 Amp. (Stromdichte an der Kathode 0,05 Amp. pro qcm) und 8—9 Volt. Zur Darst. des Sulfats, bezw. der Alaune wird eine durch SO_2 reduzierte Lsg. von metavanadinsaurem Ammonium in konz. H_2SO_4 verwendet, zur Darst. der anderen Salze eine Auflösung von V_2O_5 (aus NH_4VO_3 durch Erhitzen erhalten) in der betreffenden S. Die Doppeloxalate, das Chlorid und Bromid sind grün; sie scheinen die Formeln $[V(C_2O_4)_3]X_3 \cdot 3H_2O$, bezw. $VX_3 \cdot 6H_2O$ zu haben. Die Lgg. der Alkalidoppeloxalate sind leicht oxydierbar, die festen Salze nicht, die Halogenverbb. sind zerfließlich. Die Alaune erhält man je nach dem Säuregehalt der Lsg. in blauen oder roten (oder rotbraunen) Kristallen. Die rote Substanz gibt, aus saurer Lsg. umkristallisiert, blaue Kristalle und umgekehrt; die — leichter oxydabeln — Lgg. sind braun, bezw. grün. Die Zus. beider Modifikationen entspricht der Formel $V_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24\,aq$. Durch doppelte Umsetzung lassen sich die Rb- und Cs-Verbb. erhalten, ebenfalls in beiden Farben. (Z. f. Elektrochemie **10**. 141—43. 26/2. [9/2.] Dresden. Elektrochem. Lab. Hochsch.) W. A. Roth-Berlin.

Organische Chemie.

Paul Sabatier und **Alph. Mailhe**, *Einwirkung von reduziertem Nickel in Gegenwart von Wasserstoff auf die Halogenderivate der Fettreihe.* (Forts. von S. 720.) Beim Überleiten eines aliphatischen Halogenderivats im Gemisch mit überschüssigem H über reduziertes Ni wird das Halogen zwar auch hier mehr oder weniger leicht in Form von Halogenwasserstoff abgespalten, jedoch wird es nicht, wie dies in der aromatischen Reihe der Fall ist, durch H ersetzt, sondern es bildet sich entweder eine ungesättigte Verb., oder aber das Mol. zerfällt volkommen. — Monochlorderivate der Methan-KW-stoffe: Die primären Monochlorderivate spalten sich unterhalb 250° in HCl und den korrespondierenden Äthylen-KW-stoff, wobei sich die Spaltungsprodd. zum Teil zum sekundären oder tertiären Chlorderivat wieder vereinigen. Methan-KW-stoffe werden in keinem Fall gebildet. *Chlormethyl* macht insofern eine Ausnahme, als es sich bei 210° in H, HCl und Kohle zu zers. beginnt. Die primären Monobromderivate verhalten sich wie die Chlorderivate, nur liegt die Reaktionstemperatur etwas höher. Die primären Jodderivate werden erst bei etwa 360° in analoger Weise zerlegt, mit Ausnahme von *Jodmethyl*, welches neben etwas Äthylen in der Hauptsache Methan liefert.

Dihalogenderivate: Die an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen halogensubstituierten Methanderivate werden durch das reduzierte Ni ziemlich leicht in Halogenwasserstoff, H und Kohle zerlegt. Ebenso spaltet sich *Methylenchlorid* bei 200° in HCl u. Kohle. *Dichlorpropan-2,2*, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, verliert dagegen bei 180° nur ein Mol. HCl u. liefert ein Gemisch der beiden Chlorpropene, $CH_3 \cdot CH : CHCl$, Kp. 33°, und $CH_2 \cdot CHCl : CH_2$, Kp. 23°.

Polyhalogenderivate: *Chloroform* zerfällt bei 210° in HCl u. Kohle. *Tetrachlorkohlenstoff* spaltet sich bei 270° im Sinne der Gleichung:

$$2CCl_4 + H_2 = C_2Cl_6 + 2HCl$$

in *Kohlenstoffsesquichlorid* und HCl, C_2Cl_6 bei der gleichen Temperatur in Tetrachloräthylen und HCl. Das *Tetrachloräthylen* endlich beginnt sich bei 220° in HCl u. Kohle zu zers. — Die katalytische Wirkung des Ni scheint sich hier darauf zu beschränken, die Zersetzungstemperatur beträchtlich herabzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 407—9. [15/2.*].) Düsterbehn.

J. A. Fürstenhoff, *Katalytische Darstellung gewisser organischer Aluminium-*

verbindungen. Die Arbeiten von BARBIER u. GRIGNARD haben ein umfangreiches Studium der Verbb. vom Typus RMgJ (R ein Alkyl) veranlafst und zu zahlreichen sehr glatt verlaufenden Synthesen geführt. Vf. hat versucht, ähnliche Verbb. des Aluminiums darzustellen, die nach vielen Mifserfolgen endlich zum Ziele führten. Äthylendibromid reagiert in der Kälte mit Al nicht, erhitzt man das Gemisch dagegen nahe auf den Kp. des ersteren, so entsteht eine Verb. zwischen Al u. dem Bromid, die nunmehr wie ein Katalysator wirkt, so dafs die Umsetzung zwischen beiden auch in der Kälte vor sich geht. Setzt man von diesem Prod. einige Tropfen zu einer anderen Mischung von Al u. $C_2H_4Br_2$, so tritt auch hier die Umsetzung, die vermutlich nach der Gleichung: $3C_2H_4Br_2 + 2Al = AlBr_3 \cdot Al(C_2H_4Br)_3$ erfolgt, glatt ein. Einer Mischung von Äthylbromid und Al zugegeben, leitete es auch hier eine Umsetzung ein, vermutlich unter B. von $Al_2Br_3(C_2H_5)_3$. Beide Verbb. reagieren mit W. sehr heftig u. explosionsartig, rauchen an der Luft u. entzünden sich unter Entw. starker Säurenebel.

Mit organischen Körpern sind diese Aluminiumbromalkylverbb. sehr reaktionsfähig. GUSTAVSON hat ähnliche Körper dargestellt, die aber schon Zersetzungsprodd. der vom Vf. erhaltenen Verbb. sein dürften, da er bei hohen Temperaturen arbeitete. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 414—26. Nov.-Dez. [18/11.*] 1903. Brüssel.) WOY.

P. Carré, *Über die Glykolphosphorsäureester.* Das Glykol bildet wie das Glycerin mit der Phosphorsäure 3 Ester, einen Mono-, Di- und Triester. Die höchste Ausbeute wird erzielt — 3,5% Tri-, 42,4% Di- u. 44% Monoester —, wenn ein äquimolekulares Gemisch 10 Stunden lang am Rückflufskühler unter 15—18 mm Druck auf 140—145° erhitzt wird. Bei Benutzung des Vakuums einer Hg-Luftpumpe ist die Ausbeute wegen teilweiser Verflüchtigung des Glykols eine geringere. Bei Verwendung von 1 Mol. S. auf 2 Mol. Glykol steigt die Menge an Triester, jedoch nicht über 14,5%. — Der Di- u. Triester, welche den Monoester begleiten, werden durch sd. W. zum Monoester verseift. Diese Verseifung erfordert — die gleiche Erscheinung trat in weniger auffallender Weise auch beim Glycerindiester auf — eine verschieden lange Zeit, je nachdem, ob die wss. Lsg. des Estergemisches gleich nach der Auflösung der Ester in W. oder erst nach einigen Wochen gekocht wird. Im letzteren Fall erfordert sie eine 3—4mal längere Zeit. Die Isolierung des Monoesters wird durch Zers. des Bleisalzes mit H_2S und Eindunsten des Filtrats in der Kälte im Vakuum bis zur Konzentration $2PO(OH)_2 \cdot OCH_2 \cdot CH_2OH + H_2O$ erreicht. Das neutrale Ba-Salz $Ba \cdot C_2H_5O_5P + H_2O$ verliert sein Kristallw. bei etwa 180°. Das saure Ba-Salz liefs sich wegen seiner grofsen Zersetzlichkeit nicht in reiner Form isolieren. Das Chinin bildet 2 in Nadeln kristallisierende Salze, ein basisches, $(OH)_2PO \cdot OC_2H_5O \cdot (C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 + 4H_2O$, und ein neutrales, $(OH)_2PO \cdot OC_2H_5O \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2O$, welches verwittert u. bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein Mol. W. verliert. Die Phosphorsäuremonoester des Glycerins, Erythrans und Mannids bilden analoge Chininsalze. — Der Diester konnte nicht in reiner Form isoliert werden, da er sich in den gleichen Lösungsmitteln löst, wie der Monoester; seine Formel ist die folgende: $OH \cdot PO<(O \cdot CH_2)_2>$. — Der Triester liefs sich aus dem gleichen Grunde von den beiden anderen Estern nicht trennen; seine Konstitution ist nicht mit Sicherheit festzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 374—75. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

H. Geisow, *Über die Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden.* BLANK und FINKENBEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2979; C. **99**. I. 153) haben gezeigt, dafs Formaldehyd von *Wasserstoffsuperoxyd* in alkal. Lsg. unter H-Entw. quantitativ zu Ameisensäure oxydiert wird. — Auch beim Arbeiten in neutraler oder

schwach saurer Lsg. entwickelt sich *Wasserstoff*, die Oxydation führt hier aber direkt zur *Kohlensäure*. Das gleiche Resultat ergab die Anwendung von Bariumsuperoxyd, während umgekehrt die sog. unechten Superoxyde, z. B. MnO_2 u. PbO_2, den Aldehyd nur bis zur *Ameisensäure* oxydierten. — Die Rk. läfst sich nicht zur Darst. von KW-stoffen benutzen, wie die ihr verwandte Einw. von Alkalien auf Formiate; bei dem Vers., Methan aus *Acetaldehyd* und Superoxyden im Sinne der Gleichung: $CH_3 \cdot CHO + BaO_2 = CH_4 + BaCO_3$ zu gewinnen, verharzte der Aldehyd gröfstenteils, während der Rest zu CO_2 und H_2O verbrannt wurde. — BaO_2 liefert mit *Benzaldehyd* kaum mehr Benzoesäure, als durch Selbstoxydation des $C_6H_5 \cdot CHO$ entstehen würde; mit H_2O_2 scheint sich primär Benzoylhydroperoxyd zu bilden, das dann (sehr langsam) mit einem zweiten Mol. Aldehyd Benzoesäure liefert. — Zur *Darst. von Bariumsuperoxyd* fällt man $BaCl_2$- oder $Ba(OH)_2$-Lsg. mit einer eisgekühlten, durch ein gehärtetes Filter geklärten Na-Superoxydlsg. und wäscht den Nd. so lange mit w. W., bis das Filtrat $KMnO_4$ entfärbt; dann ist alles Alkali u. $Ba(OH)_2$ gel., u. der Rückstand besteht aus reinem $BaO_2 \cdot 8H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 515—20. 20/2. [1/2.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins.) STELZNER.

Arthur Lapworth, *Die Einwirkung von Halogenen auf Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten.* (J. Chem. Soc. London **85**. 30—42. 31/1. New-Cross, S. E. GOLDSMITHS' Institute. — C. **1903**. II. 341.) HENLE.

Henri Pottevin, *Biochemische Synthese des Oleïns und einiger Ester.* Wie Vf. früher gezeigt hat, bildet die Ölsäure mit dem Glycerin unter dem Einfluſs eines Pankreasfermentes Monooleïn. Löst man nun dieses Monooleïn in der 15-fachen Menge Ölsäure, setzt 1% Pankreasgewebe (fein gehackte, mit A. und Ä. erschöpfte Pankreasdrüse vom Schwein) hinzu und überläfst das Gemisch bei 36° sich selbst, so bildet sich *Triolein*, D^{15}. 0,915. Ersetzt man das Monooleïn durch verschiedene AA. (Methyl-, Äthyl-, Isoamylalkohol), so erhält man die korrespondierenden Ester. Am raschesten verläuft die Esterifizierung beim Amylalkohol. Das *Amyloleat* ist eine geruchlose, neutrale Fl., die bei 0° nicht erstarrt; D^{15}. 0,897. Beim Studium der Esterifizierung des Amylalkohols durch die verschiedenen SS. in Ggw. von Pankreasferment ergab sich, daſs die Diastase den SS. gegenüber sehr empfindlich ist. Die Stearinsäure wird infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Amylalkohol gut esterifiziert; das *Amylstearat* kristallisiert aus h. A. in mkr., weiſsen Tafeln, F. 21°, unl. in W., l. in Ä. Die niederen Fettsäuren (Essig-, Butter-, Propionsäure) werden nur dann esterifiziert, wenn die Konzentration der amylalkoh. Lsgg. eine bestimmte Grenze, bei der Essigsäure z. B. 8‰, nicht überschreitet. d- und l-Milchsäure und Benzoesäure sind dem Ferment gegenüber indifferent. Die Milchsäuren wirken in einer Menge von 4‰ verzögernd, in einer Menge von 8‰ verhindernd auf die Esterifizierung der Ölsäure durch Amylalkohol. Die Milchsäure der Gewebe wird also eine die B. der Fette hemmende Wirkung ausüben können. — Bei allen diesen Erscheinungen geht die aktive Substanz des Pankreasgewebes nicht in Lsg. — Werden die Ester mit dem Pankreasgewebe in Ggw. eines Überschusses von W. in Berührung gebracht, so tritt Verseifung ein. — Diese Verss. zeigen also, daſs die Pankreasfermente, wenn nicht in wss. Lsg. gearbeitet wird, esterifizierend wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 378—80. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

A. F. Holleman u. **G. L. Voerman**, *Eine quantitative Untersuchung betreffend die Baeyersche Spannungstheorie.* Zwecks Erlangung vergleichbarer Zahlen für die Beständigkeit cyklischer, aus 5, 6 oder mehr Atomen zusammengesetzter Ringsysteme wurde eine quantitative Unters. über die Beständigkeit der Anhydride der

Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure gegen H_2O ausgeführt; die Geschwindigkeit, mit der diese Anhydride in die entsprechenden SS. übergehen, wurde bestimmt durch Messen des elektrischen Leitvermögens der Lgg. Unter Benutzung der Gleichung für monomolekulare Rkk. gelang es, die in derselben enthaltene Konstante für Bernsteinsäure- und Glutarsäureanhydrid mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen: *Bernsteinsäureanhydrid* lieferte bei 25° den Wert 0,1683, *Glutarsäureanhydrid* 0,1708. Der Fünfring erweist sich somit tatsächlich dem Sechsring an Beständigkeit etwas überlegen. Die höheren Anhydride lieferten infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit keine brauchbaren Resultate. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1903**. 589—91. 9/12. [28/11.*] 1903. Groningen. Chem. Univ.-Lab. Sep. v. Vff.)
HENLE.

Robert Selby Morrell und **Edward Kenneth Hanson**, *Spaltung der α,β-Dioxybuttersäure in ihre optisch aktiven Konstituenten.* Von einer Reihe von Salzen aktiver Basen mit *α,β-Dioxybuttersäure* (aus α-Crotonsäure) erwies sich nur das Chinidinsalz als eine Spaltung in zwei aktive Komponenten durch Kristallisation aus W. zugänglich. Aus dem in W. swl. Chinidin-l-Salz wurde l-α,β-Dioxybuttersäure dargestellt. Sie hat denselben F. wie die racemische Substanz, kristallisiert aber in sechsseitigen Platten und nicht in Nadeln. Ihre spezifische Drehung ist —13,5°, also numerisch größer als die der d-Glycerinsäure, welche $[\alpha]_D = +2{,}14°$ hat (FRANKLAND und FREW, J. Chem. Soc. London **59**. 96; C. **91**. I. 528) und geringer als die der l-β-Oxybuttersäure ($[\alpha]_D = -24{,}8°$, MACKENZIE, J. Chem. Soc. London **81**. 1402; C. **1902**. I. 110; II. 1409). Die spezifische Drehung des Ba-Salzes der l-Säure ist größer als die der freien S. — FABER und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2598; C. **99**. II. 901) haben Salze einer Dioxybuttersäure beschrieben, welche sie gleichzeitig mit Isosaccharinsäure durch Behandlung von Oxyzellulose mit Kalkwasser erhielten. Als Drehung dieser α,β-Dioxybuttersäure geben sie +13,7° an, und es ist wahrscheinlich, daß diese S. das d-Isomere darstellt, entsprechend der l-Modifikation aus α-Crotonsäure. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 20—21. 13/2. [4/2.*].)
HENLE.

Archie Cecil Osborn Hann und **Arthur Lapworth**, *Optisch aktive Ester von β-Keton- und β-Aldehydsäuren. Teil IV. Kondensation von Aldehyden mit Acetessigsäurementhylester.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 360.) *Äthylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, Nadeln aus Bzl. + PAe., ist sll. in allen Lösungsmitteln außer W. und PAe.; $[\alpha]_D$ einer Lgg. von 0,4001 g in 25 ccm Bzl. betrug anfangs —24,9° und stieg im Verlauf von 2 Tagen auf —26,5°. — *n-Propylidenacetessigsäurementhylester*, Platten aus h. A., ist ll. in Bzl. und Ä. und wird durch Erwärmen mit NaOH zers. unter Rückbildung von n-Propylaldehyd; *n-Propylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, Kristalle aus Aceton, ist ll. in Bzl., swl. in PAe., fast unl. in A. — *n-Butylidenbisacetessigsäuredimenthylester* kristallisiert aus Essigester in Nadeln und ist ll. in Ä., weniger l. in A. — *Isobutylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, Nadeln aus Essigester, ist zl. in organischen Lösungsmitteln. — *Benzylidenacetessigsäurementhylester* kristallisiert aus A. in sechsseitigen Platten oder flachen Nadeln und ist ll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe.; *Benzylidenbisacetessigsäuredimenthylester* kristallisiert aus Chlf. + PAe. in Nadeln und ist swl. in A., Ä., sll. in Bzl., Essigester. (J. Chem. Soc. London **85**. 46—56. 31/1. New-Cross, S. E. GOLDSMITHS' Institute.)
HENLE.

Lespieau, *Über den γ-Chloracetessigester.* Unterwirft man den Ester $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 965; C. **99**. I. 179) vorsichtig der Einw. des Chromsäuregemisches, so erhält man γ-Chloracetessigester,

$CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, im Gemisch mit dem Ausgangsprod., von dem ersterer mit Hilfe seiner in W. unl. Kupferverb. leicht getrennt werden kann. Farblose, die Augen etwas reizende Fl., Kp_{11}. 105°, Kp. gegen 205° unter Zers., D^0. 1,23, färbt $FeCl_3$ intensiv violettrot. Die Kupferverb. $(C_6H_8O_3Cl)_2Cu$ scheidet sich aus Bzl. in grasgrünen Kristallen ab, die sich im Kapillarrohr bei 168° zers. Der Ester reagiert in Ggw. von etwas A. mit Thioharnstoff auf dem Wasserbade nahezu quantitativ unter Bildung von *Aminothiazylessigester* (HANTZSCH), $C_2H_5COO \cdot \overline{C : CH \cdot S \cdot C(NH_2) : N}$, weifse Kristalle aus Bzl., F. 94°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 421—23. [15/2.*].) DÜSTERBEHN.

Douglas Anderson Bowack und **Arthur Lapworth**, *Derivate des Cyanessigsäurementhylesters.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1903**. I. 566.) Die Unters. wurde ausgeführt, um festzustellen, ob optisch aktive Derivate des Cyanessigesters Mutarotation aufweisen würden. — *Cyanessigsäurementhylester*, Prismen oder Nadeln aus A., ist zll. in organischen Lösungsmitteln. — *Bromcyanessigsäurementhylester*, durch Bromieren erstgenannter Verb. in Chloroformlsg. zu gewinnen, kristallisiert aus A. in Prismen und ist zll. in Chlf., Eg., weniger l. in A.; $[\alpha]_D$ beträgt in Bzl. anfangs —23,42° und erreicht in $^1/_2$ Stunde den konstanten Wert —32,9° (0,4056 g in 25 ccm). — *p-Tolylazocyanessigsäurementhylester*, gelbe Platten aus A., wurde durch Behandeln von Cyanessigsäurementhylester mit p-Tolyldiazoniumsulfat in A. bei Ggw. von Na-Acetat bereitet; die Verb. ist ll. in Ä., Bzl., weniger l. in A. — *p-Bromphenylazocyanessigsäurementhylester*, aus Cyanessigsäurementhylester u. p-Bromphenyldiazoniumsulfat, kristallisiert aus A. in gelben Prismen oder dicken Platten vom F. 97—98°, und gleichzeitig erhält man feine Nadeln vom F. 95—105°; beide Formen scheinen indes chemisch identisch zu sein und zeigen $[\alpha]_D$ = —42,75° (0,3450 g in 25 ccm Bzl.). (J. Chem. Soc. London **85**. 42—46. 31/1. New-Cross, S. E. GOLDSMITHS' Institute.) HENLE.

Eugène Sellier, *Beitrag zur Kenntnis des Glutamins.* Das bisher nur in Futterrüben nachgewiesene Glutamin (E. SCHULZE u. BOSSHARD, Land. Ver.-Stat. **29**. 295) hat Vf. aus dem Saft der Zuckerrüben isoliert. Aus 12 l Saft wurden etwas mehr als 5 g erhalten. Ll. in W., weniger ll. in Eiswasser, swl. in A. Mkr. dünne, zuweilen sternförmig gruppierte Nädelchen aus W. auf Zusatz von A. Mit NESSLERS Reagens gibt Glutaminlsg. nach einigen Minuten NH_3-Rk., die sich allmählich verstärkt. Glutamin verhält sich gegen Indikatoren wie eine sehr schwache S., deren Acidität sich gegen Phenolphtalein und Rosolsäure mit steigender Temperatur verstärkt, gegen Lakmus u. Resazurin jedoch gleich bleibt. Bei der Dest. im Vakuum bei 36—40° wird ein Teil des „ammonisierbaren" N durch CaO als NH_3 ausgetrieben, durch MgO und $BaCO_3$ nicht. $[\alpha]_{D_{20}}$ = +6,15° in 1%ig. wss. Lsg.; die Drehung wird durch neutrales Bleiacetat vermindert, durch Bleiessig, der einen erst nach 8—10 Stunden vollständigen Nd. erzeugt, in ziemlich starke Linksdrehung verwandelt, nach dem Ansäuern mit Essigsäure jedoch auf die n. Höhe zurückgeführt. Vf. vermutet die Existenz von optischen Isomeren, da SCHULZE u. BOSSHARD beim Glutamin keine optische Aktivität beobachtet haben. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 754—60. Januar 1904. [Dezember 1903.] Lab. von M. VIVIEN.) MACH.

Heinrich Trey, *Beitrag zu den Rotationserscheinungen der Laktose.* Der Vf. studiert die Multirotation des Laktosehydrats u. die Minusrotation des Anhydrids im LANDOLT-LIPPICHschen Drittelschattenapparat. Die Enddrehung der Lagg. ist von der Konzentration fast unabhängig und sinkt mit steigender Temperatur. Die Änderung der Drehung beider Modifikationen mit der Zeit entspricht einer mono-

molekularen Rk. Die Geschwindigkeitskonstanten sinken mit der Temperatur für beide Modifikationen stark ab (Hydrat 4,5 g in 100 ccm Lsg. 25° C. = 79,7, 20° C. = 67,3, 0° C. = 7,85), namentlich beim Anhydrid sinken die Konstanten auch mit sinkender Konzentration (25° in 100 ccm Lsg. 4,28 g Anhydrid C. = 56,8, 1,07 g Anhydrid C. = 44,7). In reinem A., Methyl-A. u. Aceton ist Anhydrid u. Hydrat fast unl. Zusatz der drei Substanzen zu der wss. Lsg. vermindert die Umwandlungsgeschwindigkeit, u. zwar der zugesetzten Menge etwa proportional. Äthyl-A. wirkt stärker als Methyl-A., wie bei Glukose. Zusatz von SS. beschleunigen die Umwandlung, HCl bei 25° noch in einer Konzentration von $^1/_{400}$-n. Bei 0° ist der Einfluſs kleiner und somit leichter vergleichbar. Die SS. wirken bei 0° annähernd proportional ihrer Konzentration und ihrer Stärke [$HCl < H_2SO_4 < (COOH)_2$], u. zwar auf die Multirotation des Laktosehydrats und die Minusrotation des Anhydrids in der gleichen Weise. Zusatz von $^1/_{20}$- oder $^1/_{200}$-n. NaOH bringt die Drehung beider Modifikationen sofort auf den konstanten Endwert, verdünntere Lsgg. (selbst $^1/_{4000}$-n.) beschleunigen nur die Endeinstellung. Die konzentrierteren Lsgg. drücken bei längerer Einwirkung den Endwert durch Zersetzung herab. NH_4OH wirkt in allen Beziehungen schwächer. $H^{\cdot}$-Ionen haben einen weit geringeren Einfluſs als $OH^{\cdot}$-Ionen, wie bei Glukose. Bei Ggw. von A. wirken beide Basen stärker als in rein wss. Lsg.

Das Leitvermögen des Anhydrids in wss. Lsg. ist 17 mal so stark als das des Hydrats; beide Werte ändern sich nicht mit der Zeit. Na_2CO_3 und $(NH_4)_3PO_4$ in $^1/_{10}$-n. Lsg. bewirken momentane Herst. der Enddrehung. Verdünntere Lsgg. sowie Natrium- u. Ammoniumbicarbonatlsg., KCN, Na_2WO_4 u. $(NH_4)_2WO_4$, Borax, die Ammoniumphosphate, schwache SS. je nach ihrer Stärke, Harnstoff, Neutralsalze auſser NaCl beschleunigen ebenfalls die Herst. der Enddrehung in verschiedenem Maſse. KCN in höherer Konzentration vermindert das konstante Drehungsvermögen; Ammoniummolybdat u. Natriumbiborat geben gleich bei Beginn höhere Werte. Na_2CO_3 gibt mit Laktoseanhydrid geringe Mengen eines feinen Nd., mit Hydrat nicht. Verdünnte Na_2CO_3-, Na_2WO_4- und KCN-Lsgg. erhöhen das Leitvermögen von Hydrat- und Anhydridlsgg., konz. drücken es herab. Die Leitvermögen der Neutralsalze und SS. erfahren durchweg eine Depression, die bei Anhydrid geringer ist als bei Hydrat.

Die Änderung der Drehung durch Neutralsalze ist ihrer Konzentration proportional; Salze des gleichen Metalls können verschieden wirken ($CdJ_2 > CdBr_2 > CdCl_2$). Die Salze schwacher SS. wirken stärker als die der starken ($Na_2SO_4 < NaCH_3COO$), was die Wirkung als Folge der hydrolytischen Spaltung erscheinen läſst, das nicht hydrolysierte NaCl ist unwirksam, RbCl bei der Minusrotation des Anhydrids ebenfalls. Saccharose u. Raffinose üben keinen deutlichen Einfluſs aus. Setzt man zu 1 Teil Laktosehydrat 2 Teile Anhydrid, so bleibt die Drehung fast konstant; nimmt man andere Verhältnisse, so sinkt sie mit der Zers. Die Brechungsindizes, spezifischen Gewichte und Viskositätskoeffizienten sind für die Lsgg. beider Modifikationen gleich. Vf. schreibt die allmähliche Änderung der Drehung einer langsam verlaufenden Konfigurationsänderung in der Lsg., nicht einer Hydratation oder Dehydratation zu. (Z. f. physik. Ch. **46**. 620—719. [Aug. 1903.] Riga. Polytechn.)

W. A. Roth-Berlin.

F. M. Litterscheid, *Über einige Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin.* (Vgl. E. Schmidt und Malmberg, Arch. der Pharm. **236**. 246; C. **98**. II. 330.) In der gleichen Weise wie mit NH_3 vermag das Kupfercyanürcyanid auch mit Pyridin, Methylamin, Di- und Trimethylamin eine in der Zus. korrespondierende Reihe von Salzen zu liefern. In diesen Salzen läſst sich die Bindung der Einzelmolekülkomplexe zum Teil durch die Annahme des Überganges vom drei- zum fünfwertigen N erklären, zum Teil

aber auch durch die Annahme, daſs diese Basen teilweise in der Art des Kristallwassers gebunden sind. — Kupfercyanürcyanid und Pyridin: Auf Zusatz von so viel Pyridin zu einer 10%ig. $CuSO_4$-Lsg., daſs der anfangs entstehende Nd. wieder gel. ist, und Fällen der tiefblauen Fl. mit KCN-Lsg., unter Vermeidung eines Überschusses, entsteht ein rostbrauner Nd. von der Zus. $Cu_2(CN)_4 \cdot 5C_5H_5N$, zers. sich beim Erhitzen mit pyridinhaltigem W. und gibt beim Liegen an der Luft zunächst 2 Mol. Pyridin ab, desgl. beim Schütteln und gelindem Erwärmen mit viel W., wobei eine grüne Verb. $Cu_2(CN)_4 \cdot 3C_5H_5N$ entsteht. Durch 24—30stünd. Trocknen bei 100° verliert er 3 Mol. Pyridin u. geht dabei in ein schmutzig gelblich braunes Pulver über. Bei längerem Liegen an der Luft oder beim Erhitzen auf 105—110° hinterbleibt endlich reines Kupfercyanür. — Kupfercyanürcyanid und Methylamin: Versetzt man eine 10%ig. $CuSO_4$-Lsg. mit KCN-Lsg., bis der anfangs auftretende Nd. gerade wieder gel. ist und setzt dann Methylaminlsg. hinzu, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen sofort ein amorpher, grünlicher Nd., oder die Fl. bleibt klar u. scheidet beim Stehen saftgrüne, rhombische Tafeln von der Zus. $Cu_2(CN)_4 \cdot 4NH_2CH_3$ ab. Diese Kristalle verlieren bei 100° anscheinend 2 Mol. Methylamin, während bei längerem Erhitzen auf 105—110° reines Kupfercyanür hinterbleibt. Auſserdem wurde eine über 4 Mol. Methylamin enthaltende amorphe, dunkelblaue Verb. erhalten. — Kupfercyanürcyanid und Dimethylamin, $Cu_2(CN)_4 \cdot 4NH(CH_3)_2$, hellgrüne, nicht deutlich kristallinische Verb., erhalten wie die Methylaminverb. Auch hier lieſs sich eine über 4 Mol. Base enthaltende dunkelblaue, amorphe Verb. darstellen. — Kupfercyanürcyanid und Trimethylamin, $Cu_2(CN)_4 \cdot 4N(CH_3)_3$, blaſsgrünlich blaues, amorphes Pulver. (Arch. der Pharm. **242**. 37—42. 31/1.) DÜSTERBEHN.

Robert Elliott Doran, *Der tautomere Charakter der Acylthiocyanate. Vorläufige Mitteilung.* Es hat sich gezeigt, daſs die Tendenz des *Acetylthiocyanats* als solches oder aber als Thiocarbimid zu reagieren, fast völlig von der Temperatur abhängt; bis zu einem gewissen Grade ist freilich auch die Natur der Base von Einfluſs, mit welcher die Verb. reagiert. Bei Einw. von Anilin können sich die beiden folgenden Prozesse vollziehen:

I. $CH_3 \cdot CO \cdot SCN + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + C_6H_5NH_2 \cdot HSCN$;
II. $CH_3 \cdot CO \cdot NCS + C_6H_5NH_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$;

die erste Rk. tritt bei gewöhnlicher Temperatur ein, die zweite beim Erwärmen. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 20. 13/2. [4/2.*].) HENLE.

L. J. Simon, *Über die Diureïde: Homoallantosäureester.* Beim Vermischen der h. alkoh. Lsgg. gleicher Gewichtsteile Harnstoff und Brenztraubensäureäthylester kristallisiert *Homoallantosäureäthylester*, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot COOC_2H_5$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 588; C. **1901**. II. 1114) aus. Eine analoge Rk. tritt bei der Einw. von Acet- und Oxalessigester auf Harnstoff einerseits und von Brenztraubensäureester auf Methylharnstoff andererseits ohne Zuhilfenahme eines Kondensationsmittels nicht ein. — Vf. berichtet über einige Eigenschaften des Homoallantosäureesters. In k. W. unl., löst sich der Ester sofort in sd. W. unter Spaltung in Brenztraubensäureester und Harnstoff. Beim Auflösen des Esters in konz. HCl bildet sich Brenztraubensäure und *Dipyruviltriureïd*. Konz. NH_3- u. Methylaminlsg. lösen den Ester langsam auf; beim Stehen der Lsgg. scheidet sich *Pyruvil* ab. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge verwandelt sich der Ester in Pyruvilkalium. Durch Schütteln mit verd. oder konz. wss. Kalilauge wird der Ester gel.; die Lsg. scheidet beim Ansäuern in der Kälte Pyruvil ab. Eine vorherige Verseifung des Esters zur freien S. mit nachfolgender oder gleichzeitiger B. des cykli-

schen Ureïds kann bei der Einw. der Kalilauge nicht wohl angenommen werden, weil das homoallantosaure Kalium sehr beständig ist und in Berührung mit konz. Kalilauge nicht in Pyruvilkalium übergeht, sondern langsamer als das Pyruvil in Harnstoff und Brenztraubensäure verseift wird, und weil die wss. Lsg. von homoallantosaurem Kalium oder Ammonium beim Ansäuern mit HCl die freie S. unverändert ausfallen läfst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 372—74. [8/2.*].) DÜSTERB.

L. J. Simon, *Über die Glyoxylureïde: Allantoin und Allantosäure.* Trägt man kristallisiertes Allantoin in konz. k. Kalilauge ein, so löst es sich; nach einigen Minuten trübt sich die Fl., scheidet Kristalle ab u. erstarrt endlich zu einem Brei von Allantoinkalium, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot NK \cdot CO \cdot NH}$. Nach einigen Stunden verändert die Kristallm. ihr Aussehen u. geht in allantosaures Kalium, $(NH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot COOK$, über. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich in einigen Minuten, wenn man die verd. alkal. Allantoinlsg. auf das Wasserbad bringt, doch ist die Ausbeute keine quantitative mehr, weil das allantosaure Kalium unter diesen Bedingungen nicht beständig ist. Die durch Ansäuern der alkal. Lsg. des K-Salzes mit H_2SO_4 und Rühren abgeschiedene *Allantosäure* bildet ein weifses, mikrokristallinisches Pulver, welches sich gegen 165° zers., in W., verd. SS. und den organischen Lösungsmitteln swl. ist, Helianthin und Phenolphtaleïn gegenüber sauer reagiert und sich in Ggw. von Phenolphtaleïn titrieren läfst. Die Allantosäure ist l. in ätzenden und kohlensauren Alkalien, ferner in Lsgg. von Kaliumoxalat, -tartrat und -acetat unter B. von allantosaurem Kalium. Letzteres kristallisiert gut und ist zl. in k. W. HCl u. H_2SO_4 fällen die S. aus den Lsgg. des K-Salzes nur dann wieder vollständig aus, wenn in der Kälte gearbeitet u. gerührt wird, Essigsäure bewirkt auch unter diesen Bedingungen nur eine unvollständige Ausfällung, und eine solche unterbleibt überhaupt, wenn das Reiben mit dem Glasstab und Rühren unterlassen wird. $AgNO_3$ erzeugt in der Lsg. des K-Salzes einen charakteristischen, wenig veränderlichen, kristallinischen Nd. von allantosaurem Ag. Durch sd. W. wird die Allantosäure unter Zers. in *Glyoxylsäure* und Harnstoff gel. Die gleiche Zers. vollzieht sich auch in der Kälte, vor allem in den Lsgg. der S. in Kaliumacetatlsg. und in den übersättigten Lsgg.; hierauf ist auch die unvollständige Fällung der Lsg. des K-Salzes durch die SS. (s. o.) zurückzuführen. — Die Zers. der Allantosäure durch k. und h. W. ist keine augenblickliche, sondern erfordert eine gewisse Zeit. Bei länger fortgesetztem Kochen treten andererseits neue Rkk. auf, die zum Teil zur B. einer Allantursäure, zum Teil zur B. von Allantoin führen. Die letzte Rk. ist also eine Umkehrung derjenigen, welche die B. der Allantosäure veranlafst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 425—28. [15/2.*].) DÜSTERBEHN.

J. Houben, *Zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfat.* Der Vf. sieht sich durch die Notiz von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3618; C. **1903**. II. 1324; vgl. auch HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3083; C. **1903**. II. 989, sowie WERNER und ZILKENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2116; C. **1903**. II. 349) veranlafst, seine Prioritätsansprüche nochmals zu begründen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 488—89. 20/2. [21/1.] Aachen. Techn. Hochschule.) STELZNER.

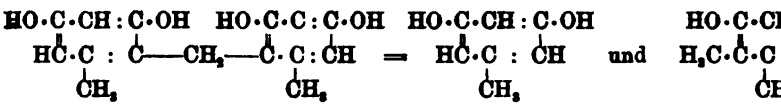
J. Potter Van Loon, *Benzidinumlagerung.* Es wurden quantitative Verss. betreffend die Umlagerung des *Hydrazobenzols* in *Benzidin* und *Diphenylin* angestellt. Abgewogene Mengen Hydrazobenzol wurden in 120 ccm-Flaschen mit verschiedenen Säurelsgg. bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt u. das gebildete Benzidin als Sulfat abgeschieden und bestimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt $^1/_{10}$-n. HCl 84%, $^1/_1$-n. HCl oder HBr 90% des Hydrazobenzols in

Benzidin. Bei 100° wurden durch $^1/_{10}$-n. HCl, HNO_3, H_2SO_4 und HBr nur 66,4, bezw. 67,3, 63,1 und 65,8% Hydrazobenzol in Benzidin übergeführt. — Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich, daſs dieselbe bei 25° von der Konzentration der S. abhängt und rascher zunimmt als die Konzentration. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1902**. 377—78. 24/1. 1903. [29/11.* 1902.] Groningen. Chem. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) HENLE.

A. F. Holleman und **J. Potter Van Loon**, *Benzidinumlagerung.* Weitere Unterss. über die Umlagerung des Hydrazobenzols durch SS. haben ergeben, daſs aufser der Konzentration der S. und der Temperatur auch das Lösungsmittel von Einfluſs auf den Verlauf der Rk. ist, in geringem Maſse auch die Art der verwandten S. Äthyl- und Methylalkohol als Lösungsmittel ändern das Verhältnis der Umwandlungsprodd. derart, daſs weniger Benzidin u. mehr Diphenylin gebildet wird. — Was die Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, so ergab sich, daſs die Umwandlung durch die Gleichung: $\frac{dC_b}{dt} = K \cdot C^n_{HCl}$ dargestellt wird; hierbei bedeutet C_b die Konzentration des gebildeten Benzidins, C_{HCl} die der HCl zu einem beliebigen Zeitpunkt, t die Zeit (in Minuten) und K die Reaktionskonstante. Vergleichende Verss. über die Einw. von HCl und Dichloressigsäure zeigten, daſs die Reaktionskonstante proportional ist dem Grad der Ionisierung der verwandten S.; hieraus folgt, daſs die Umwandlung durch die H-Ionen der S. bewirkt wird. (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1903**. 262—67. 25/11. [26/9.*] 1903. Groningen. Chem. Univ.-Lab.; Sep. von Vff.) HENLE.

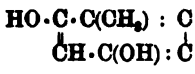
O. Simon, *Über Methylenverbindungen und zwei neue Homologe des Orcins.* Die Methylenverbb. des Orcins verhalten sich insofern analog denen der Phloroglucinreihe (s. folgend. Ref.), als sie durch Digestion mit NaOH und Zn-Staub in homologe m-Dioxybenzole zerlegt werden können. Spaltung durch Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. findet dagegen nicht statt. *Methylenbisorcin*, nach MÖHLAU u. KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2890) dargestellt, vereinigt sich mit 2 Mol. Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. bei Wasserbadwärme zu *Methylenbisbenzolazoorcin*, $CH_2[C_7H_6(N:N\cdot C_6H_5)O_2]_2$, dunkelrote Nadeln (aus Chlf. u. absol. A.); dieser Körper bleibt bei fernerer Einw. von Diazoamidobenzol unverändert. Aus Orcin selbst und $2^1/_2$ Mol. Diazoamidobenzol erhält man leicht das bisher unbekannte *Orcindisazobenzol*, $C_7H_2(N:N\cdot C_6H_5)_2O_2$, scharlachrote Nadeln (aus h. A. oder Eg.), F. 229 bis 230° (Zers.).

Aus nicht gereinigtem Methylenbisorcin entsteht bei der Spaltung mit NaOH u. Zinkstaub aufser einem Dimethylphendiol in kleiner Menge auch ein Trimethylphendiol; bei der Einw. von Formaldehyd auf Orcin müssen demnach in ähnlicher Weise wie beim Phloroglucin und Methylphloroglucin aufser bimolekularen auch trimolekulare Kondensationsprodd. entstehen. Die Spaltung des Methylenbisorcins ergibt neben Orcin ein *Dimethylphendiol*, $C_8H_{10}O_2 + H_2O$, fast farblose Prismen (aus h. W.), F. (wasserfrei) 136—137°, $FeCl_3$-Rk. intensiv indigblau, das mit keinem der beiden bekannten Homologen des Orcins identisch ist. Da es sich durch ein alkaliunl. Dibenzoylderivat, farblose Prismen (aus absol. A.), F. 100—102°, und ein Ketotetrabromid (Tetrabromdimethylcyklohexandion), $C_8H_6O_2Br_4$, schwach gelbliche, am Lichte sich dunkler färbende rhombische Tafeln und Säulen (aus Eg.), F. 128 bis 129° (Zers.), unzweideutig als ein normales Phendiol erweist, so kann es nur das dritte mögliche Isomere, nämlich *1,2-Dimethylphendiol-(3,5)* sein. Bei der Kondensation von Orcin mit Formaldehyd tritt also Methylen in o-Stellung zum Kernmethyl; Methylenbisorcin wird in folgender Weise gespalten:



Bei der Digestion mit $2^1/_2$ Mol. Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. liefert das wasserfreie Phenol *1,2-Dimethylphendiol-(3,5)-disazobenzol*, $C_8H_8(N:N\cdot C_6H_5)_2O_2$, hellrote Nadeln (aus h. A.), F. 229° (Zers.), das aus Eg. mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ kristallisiert.

1,2-Dimethylphendiol-(3,5) läfst sich in wss. Lsg. bei Ggw. von H_2SO_4 gleichfalls mit Formaldehyd kondensieren. Die dabei entstehende Methylenverb. gibt bei der Spaltung mit NaOH und Zn-Staub aufser dem zur Kondensation verwendeten Phenol wiederum ein neues Homologes, nämlich das *1,2,6-Trimethylphendiol-(3,5)*, fast farblose Nadeln oder rhombische Blättchen (aus h. W.), F. 163—164°, das keine Spanrk. gibt. Seine wss. Lsg. färbt sich beim Erwärmen mit NaOH und Chlf. nur gelb, ohne jede Fluoreszenz. Dibenzoylverb. farblose Prismen (aus h. A.), F. 191°. Das gleiche höhere Homologe (Formel nebenstehend) findet sich auch unter den Spaltungsprodd. des rohen Methylenbisorcins; es mufs hier einer mindestens trimolekularen Methylenverb. entstammen, in der auch die zweite Methylengruppe sich in o-Stellung zum Kernmethyl befindet. (LIEBIGs Ann. **329**. 301—10. 18/12. [30/9.] 1903. Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) HELLE.



R. Boehm, *Über Methylenverbindungen in der Phloroglucinreihe.* Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, dafs die Glieder der Phloroglucinreihe — untersucht wurden Phloroglucin, Phloroglucinmonomethyläther, Cotoin, Methylphloroglucin, Methylphloroglucin-β-monomethyläther, Aspidinol (Methylphloroglucin-β-monomethylätherbutanon) u. Filicinsäure — mehr oder weniger leicht mit Formaldehyd Methylenverbb. liefern. Die einzige Ausnahme bildet bis jetzt das tertiäre *1,3,5-Trimethylphloroglucin*, das weder bei niederer oder höherer Temperatur, noch bei Ggw. eines Kondensationsmittels mit Formaldehyd reagiert. Die Reaktionsfähigkeit der Phloroglucine gegenüber Formaldehyd wird durch Kernmethyle erhöht. In den bis jetzt untersuchten Monomethyläthern von Phloroglucinen tritt bei der Kondensation mit Formaldehyd das Methylen in o-Stellung zum Methoxyl.

Aus Phloroglucin und Methylphloroglucin entstehen mit Formaldehyd aufser bimolekularen auch trimolekulare (wahrscheinlich auch noch höhermolekulare) Methylenverbb. Diejenigen Phloroglucine und Phloroglucinderivate, welche, wie Dimethylphloroglucin, Aspidinol, Filicinsäurebutanon, nur noch ein Methin enthalten, liefern gut kristallisierbare u. beständige Methylenverbb.; Phenole mit noch zwei oder drei Methinen (Methylphloroglucin, Phloroglucin) geben dagegen schwierig kristallisierbare und leicht zersetzliche Derivate. In Monophenoläthern, auch wenn noch zwei Methine zugegen sind, verhindert wahrscheinlich das Methoxyl weitergehende Kondensation; die Neigung zur B. höhermolekularer Verbb. ist am meisten ausgesprochen beim Phloroglucin, das mit überschüssigem Formaldehyd oder auch bei Einw. des letzteren im Verhältnis 1 : 2 in der Hitze in rote, amorphe, in A. und auch in Alkalien unl. Körper übergeht.

Die Methylenverbb. der Phloroglucine lassen sich in der Regel, je nachdem sie sich aus zwei oder mehr Phenolmolekülen aufbauen, durch die Spaltung mit NaOH und Zinkstaub in zwei bis vier homologe Phloroglucine zerlegen. Diese Rk. verläuft viel weniger glatt und stets unter B. amorpher, harziger Nebenprodd. bei den Derivaten sekundärer Phloroglucine (Methylenbisfilicinsäure, Albaspidin) u. solchen, welche Methoxyl in o-Stellung zum Methylen enthalten.

Nach ihrem Verhalten gegen Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. zerfallen die vom Vf. untersuchten Methylenverbb. in drei Gruppen: 1. Die Derivate des Methyl-

phloroglucins, seines β-Monomethyläthers u. der Filicinsäure, sämtlich mit noch je einem Methin in jedem Phenolrest, geben mit 2 Mol. Diazoamidobenzol gut kristallisierende Azokörper mit zwei Azobenzolgruppen, die noch dem Diphenylmethantypus entsprechen. Digeriert man diese Verbb. von neuem mit alkoh. Diazoamidobenzollsg., so scheidet sich unter Spaltung des Moleküls am Brückenmethylen ein kristallisierter Disazokörper aus. — 2. Die Methylenverbb. ohne freies Methin, wie diejenigen des Dimethylphloroglucins u. des Filicinsäurebutanons, werden durch Diazoamidobenzol ohne weiteres durch Verdrängung des Brückenmethylens u. unter B. von Benzolazophloroglucinderivaten zerlegt. Von den natürlichen Gliedern der Reihe zählen auch Flavaspidsäure, Filixsäure, Albaspidin und Phloraspin zu dieser Gruppe. — 3. Methylenverbb. ohne Methin und mit zum Methylen orthoständigen Methoxylen, wie Methylenbisaspidinol, reagieren überhaupt nicht auf Diazoamidobenzol; dieser Gruppe gehört auch das natürliche Aspidin an.

Phloroglucin. Ohne Anwendung eines Kondensationsmittels wirkt Formaldehyd auf wss. Phloroglucinlsg. bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 12 Stdn. nicht ein; in der mit 15%ig. H_2SO_4 oder HCl versetzten Mischung scheiden sich dagegen alsbald schneeweiße, mkr. Nadeln, zuweilen auch größere Kristalle ab. Der allmählich an Menge zunehmende Nd. verliert aber bald das kristallinische Gefüge, und bei Einhaltung des Verhältnisses 1 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. Phloroglucin verläuft die Rk. niemals zu Ende; Vf. vermutet, daß durch die gleichzeitige B. höhermolekularer Kondensationsprodd. die Abscheidung des sicher kristallisierbaren *Methylenbisphloroglucins* verhindert wird. Zur Isolierung des letzteren, das bei Anwendung von 2 Mol. Phloroglucin und 1 Mol. Formaldehyd in überwiegender Menge entsteht, verteilt man das Gemisch der Kondensationsprodd. in W., schüttelt mit Ä. aus, nimmt den Ätherrückstand mit Äthylacetat auf und fällt in zwei Fraktionen mit Bzl. aus; die erste Fraktion wird verworfen, die zweite liefert ein hellrötliches, amorphes Pulver, F. 225° (Zers.), l. in Ä., A. und Äthylacetat, fast unl. in W. und Bzl. Das ungereinigte Kondensationsprod. liefert beim Behandeln mit NaOH und Zn-Staub neben unverändertem Phloroglucin ungefähr ebensoviel Methylphloroglucin, sehr kleine Mengen Dimethylphloroglucin, F. 162°, und in etwas reichlicherer Menge als letzteres 1,3,5-Trimethylphloroglucin.

Mit Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. gibt Methylenbisphloroglucin einen amorphen, dunkelroten, in fast allen Lösungsmitteln unl. Azofarbstoff.

Phloroglucinmonomethyläther u. Cotoin. *Phloroglucinmonomethyläther* läßt sich außer auf synthetischem Wege auch durch Digestion von Cotoin mit NaOH und Zn-Staub darstellen. Durch Kondensation des Äthers in wss. Lsg. mit Formaldehyd (2 : 1) erhält man ein farbloses, anfangs zähes, allmählich zu Pulver zerfallendes amorphes, in W. unl. Prod.; aus diesem *Methylenbisphloroglucinmonomethyläther* entsteht bei der Spaltung mit NaOH und Zn-Staub der *Methylphloroglucin-β-monomethyläther*, F. (wasserfrei) 119°.

Cotoin verhält sich gegen Formaldehyd ebenso wie der Phloroglucinmonomethyläther. Seine Methylenverb., das *Methylenbiscotoin*, $CH_2[C_6H(CO \cdot C_6H_5)(OCH_3)(OH)_2]_2$ (das Fortoin des Handels), goldgelbe, rhombische Tafeln (aus h. A.), F. 128°, liefert bei der Zerlegung mit Zn-Staub u. NaOH neben harzigen Prodd. die beiden Monomethyläther des Phloroglucins und Methylphloroglucins, und zwar wiederum den β-Äther des letzteren.

Mit Diazoamidobenzol (2 Mol.) gibt Methylenbiscotoin einen aus h. Eg. gut kristallisierenden, zwei Azobenzolreste enthaltenden scharlachroten *Azofarbstoff*, $CH_2[C_6(N : N \cdot C_6H_5)(OCH_3)(OH)_2(CO \cdot C_6H_5)]_2$, F. 246°, der bei weiterem Digerieren mit überschüssigem Diazoamidobenzol unverändert bleibt.

Methylphloroglucin. Methylphloroglucin reagiert schon, wenn auch ziemlich langsam, in einfach wss. Lsg. und in der Kälte mit Formaldehyd. Die Lsg.

von 2 Mol. des Phenols in 30 Tln. verd. H_2SO_4 erstarrt auf Zusatz von 1 Mol. Formaldehyd alsbald zu einem Brei fast farbloser Mikrokristalle, feine Nadeln (aus wenig A.), F. unscharf bei 230° (Zers.). Die wss. Lsg. der Methylenverb. färbt sich mit $FeCl_3$ zunächst hell violettrot und scheidet dann allmählich einen voluminösen, hellbraunen Nd. ab. Durch Digestion mit NaOH und Zinkstaub wird *Methylenbismethylphloroglucin* in Methyl- und Dimethylphloroglucin zerlegt.

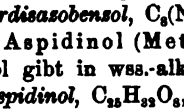
Auch vom Methylphloroglucin aus kann man zum *1,3,5-Trimethylphloroglucin* gelangen, wenn man 3 Mol. des Phenols in wss. Lsg. mit 2 Mol. Formaldehyd kondensiert und die sich bildende farblose, amorphe Verb. ohne weitere Reinigung mit NaOH und Zn-Staub digeriert.

Bei der Einw. von 2 Mol. Diazoamidobenzol auf 1 Mol. Methylenbismethylphloroglucin in alkoh. Lsg. nimmt letzteres zwei Azobenzolreste auf; das entstehende *Methylenbisbenzolazomethylphloroglucin*, $CH_2[C_6(N:N\cdot C_6H_5)CH_3(OH)_2]_2$, braunschwarze Nadeln (aus sd. Chlf.), die bis 290° unverändert bleiben, wird bei erneuter Behandlung mit Diazoamidobenzol unter Abspaltung von *Methylphloroglucindisazobenzol*, $C_6(N:N\cdot C_6H_5)_2CH_3(OH)_2$, scharlachrote Nadeln (aus sd. Eg.), F. 238°, zersetzt.

Methylphloroglucin-β-monomethyläther. Der aus Aspidin oder Aspidinol dargestellte Äther kondensiert sich in wss. Lsg. nach Zugabe einiger Tropfen konz. HCl mit Formaldehyd im Verhältnis 2 : 1 leicht zum *Methylenbismethylphloroglucinmonomethyläther*, $CH_2(C_8H_9O_3)_2$, farblose Kristalle, F. 228—229°. Bei der Digestion dieser Verb. mit NaOH u. Zinkstaub entstehen in geringer Ausbeute die β-Monomethyläther des Methyl- und Dimethylphloroglucins.

Gegen Diazoamidobenzol verhält sich die Methylenverb. ebenso wie Methylenbismethylphloroglucin; bei Einw. zweier Moleküle Diazoamidobenzol entsteht zunächst *Methylenbisbenzolazomethylphloroglucin-β-monomethyläther*, $CH_2[C_6(N:N\cdot C_6H_5)H_2O_3]_2$, dunkelrote Nadeln (aus Chlf. + absol. A.), F. 245—246°, das beim Kochen mit überschüssigem Diazoamidobenzol in absol. A. *Methylphloroglucin-β-monomethylätherdisazobenzol*, $C_6(N:N\cdot C_6H_5)_2H_2O_3$, F. 204°, abscheidet.

Aspidinol (Methylphloroglucin-β-monomethylätherbutanon). Aspidinol gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Formaldehyd *Methylenbisaspidinol*, $C_{23}H_{32}O_8$, farblose Prismen (aus h. Methylalkohol), F. 190—191°, deren alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ grün gefärbt wird. Bei der Spaltung der Methylenverb. mit NaOH u. Zn-Staub entstehen in sehr geringer Ausbeute wiederum die β-Monomethyläther des Methyl- und Dimethylphloroglucins. Aus der B. des letzteren Phenoläthers ergibt sich die Konstitution des Aspidinols als diejenige eines *1,2-Dimethylphlorotriol-5-butanons* (Formel nebenstehend).



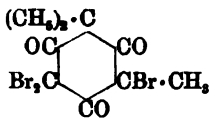
Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. wirkt auch bei lange dauernder Digestion nicht auf Methylenbisaspidinol ein.

Filicinsäure (gem.-Dimethylphloroglucin). Die Kondensation der Filicinsäure mit Formaldehyd gelingt nur in alkal. Lsg.; die *Methylenbisfilicinsäure*, $CH_2(C_8H_9O_3)_2$, farbloses, amorphes Pulver, erweicht gegen 150° unter Blasenbildung, ohne bei weiterem Erhitzen über 200° hinaus dünnflüssig zu werden; ihre alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ braungelb gefärbt. Bei der Spaltung mit NaOH und Zinkstaub erhält man aus ihr Filicinsäure u. in wenig befriedigender Ausbeute *Methylfilicinsäure* (sek. *1,1,3-Trimethylphloroglucin*), $C_9H_{12}O_3$, farblose Prismen oder Nadeln (aus h. W.), Prismen oder Oktaeder (aus Methylalkohol oder Essigester), die sich an feuchter Luft bald citronengelb färben, F. 178—180°. Methylfilicinsäure ist in ihren Eigenschaften der Filicinsäure sehr ähnlich und wie diese teilweise unzers. sublimierbar; ihre Dämpfe riechen stechend. Auch Lösungsmitteln gegenüber verhält sich Methylfilicinsäure der Filicinsäure sehr ähnlich. Sehr charakteristisch ist

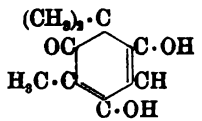
die $FeCl_3$-Rk. ihrer wss. Lsg.: ein Tropfen $FeCl_3$-Lsg. bewirkt schöne Rotviolettfärbung, die durch Braun in Weingelb, unter Abscheidung eines gelblichen Nd., übergeht. Ammoniakalische Silberlsg. wird durch das Phenol schon in der Kälte fast augenblicklich reduziert.

Die Reaktionsfähigkeit des Phenols ist eine viel geringere als die der Filicinsäure; kristallisierte Derivate sind weder durch Acetylierung oder Benzoylierung, noch durch PCl_5 und andere Reagenzien zu erhalten, nur die Bromierung liefert einige Ergebnisse. Mit Brom in Eg. entsteht *Dibrommethylfilicinsäure*, $C_9H_{10}O_3Br_2$, farblose Prismen (aus h. CS_2), F. 142°, während durch Zugabe überschüssigen Bromwassers zur verd. wss. Lsg. des Phenols *Tribrommethylfilicinsäure*, $C_9H_9Br_3O_3$, farblose Nadeln (aus Eg. + W.), F. 116°, gebildet wird. Die alkoh. Lsg. dieses Ketobromids, für das nur Formel I. in Betracht kommt, zers. KJ und gibt keine $FeCl_3$-Rk. Durch Brom u. Alkali wird Tribrommethylfilicinsäure weitgehend zers.; unter den Zersetzungsprodd. wurden bisher $CHBr_3$, CBr_4 und besonders reichlich Dimethylmalonsäure gefunden.

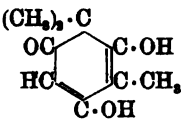
I.



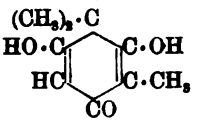
II.



III.



IV.



Der Methylfilicinsäure kommt eine der Konstitutionsformeln II.—IV. zu.

Das Verhalten der Methylenbisfilicinsäure zu Diazoamidobenzol entspricht demjenigen des Methylenbismethylphloroglucins; mit 2 Mol. des Reagens bildet sich *Methylenbisbenzolazofilicinsäure*, $C_{29}H_{26}O_6N_4$, citronengelbe Nadeln (aus sd. Eg.), F. 223—224°, u. aus letzterer entsteht beim Digerieren mit überschüssigem Diazoamidobenzol unter Spaltung des Moleküls das dunkelrote *Filicinsäuredisazobenzol*, $C_2H_3(N:N\cdot C_6H_5)_2O_3$, F. 209°.

Nach der genaueren Charakterisierung des Phenols gelang es, dasselbe nachträglich unter den Spaltungsprodd. der Filixsäure aufzufinden; letztere S. wird somit bei der Zers. mit NaOH u. Zn-Staub in vier tertiäre, zwei sekundäre homologe Phloroglucine und Buttersäure zerlegt. Ferner haben neuere Verss. mit Albaspidin (Methylenbisfilicinsäurebutanon) ergeben, daſs die Ausbeute an Filicinsäure daraus, die erheblich mehr als 1 Mol. beträgt, durch ihr beigemengte Methylfilicinsäure erhöht wird. (LIEBIGS Ann. **329**. 269—301. 18/12. [30/9.] 1903. Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) HELLE.

R. Delange, *Über das Dichlormethendioxypropylbenzol und das Propylbrenzkatechincarbonat.* Es ist dem Vf. gelungen, das durch Einw. von 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Dihydrosafrol entstehende Chlorprod. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 659; C. **1900**. I. 812), das *Dichlormethendioxypropylbenzol*, $C_3H_7\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CCl_2$, durch fraktionierte Dest. der Reaktionsfl. in reiner Form zu erhalten. Das gemäſs der Gleichung:

$$C_3H_7\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CH_2 + 2PCl_5 = C_3H_7\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CCl_2 + 2HCl + 2PCl_3$$

entstehende Prod. bildet eine unbeständige, stark rauchende Fl. vom Kp_{10}. 142—145°, die aufserordentlich reaktionsfähig ist. Durch Einw. von W. entsteht, wie l. c. bereits angegeben ist, *Propylbrenskatechin*. Die Rk. verläuft in zwei Phasen, indem zunächst Propylbrenzkatechincarbonat, $C_3H_7\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO$, entsteht, welches sodann zu Propylbrenzkatechin und CO_2 verseift wird:

$$C_3H_7\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CCl_2 + H_2O = 2HCl + C_3H_7\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO,$$
$$C_3H_7\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO + H_2O = C_3H_7\cdot C_6H_3(OH)_2 + CO_2.$$

Die Rk. kann bei der B. des Propylbrenzkatechincarbonats zum Stillstand gebracht werden, wenn W. in Ggw. von $CaCO_3$ zur Einw. kommt. Bei der Einw. von absolutem A. entsteht, wenn das Dichlormethendioxypropylbenzol tropfenweise dem A. zugesetzt wird, Propylbrenzkatechincarbonat und Chloräthyl, wenn die Reaktionstemperatur bis zum Kp. des A. steigt, Propylbrenzkatechin und Äthylcarbonat in sekundärer Rk.:

$$C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CCl_2 + 2\,C_2H_5OH = C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO + H_2O + 2\,C_2H_5Cl,$$
$$C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO + 2\,C_2H_5OH = C_3H_7 \cdot C_6H_3(OH)_2 + (C_2H_5O)_2CO.$$

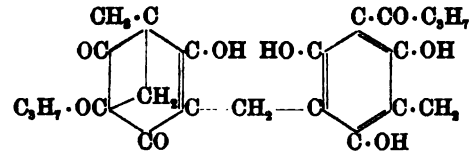
Phenol reagiert unter Bildung von *Diphenoxymethendioxypropylbenzol*, $C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle C(OC_6H_5)_2$, sirupöse Fl., Kp_{17}. 256—258°, die durch verd. SS. in Propylbrenzkatechin, Phenol u. CO_2 gespalten wird. Essigsäureanhydrid und Eg. bilden Propylbrenzkatechincarbonat und Acetylchlorid:

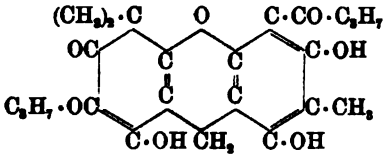
$$C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CCl_2 + (CH_3CO)_2O = C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO + 2\,CH_3COCl,$$
$$C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CCl_2 + 2\,CH_3COOH = C_3H_7 \cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO + 2\,CH_3COCl + H_2O.$$

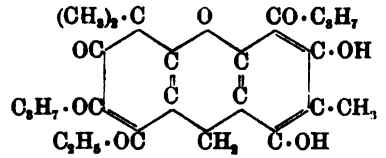
Das *Propylbrenzkatechincarbonat*, Fl., Kp_{12}. 139—141°, reagiert mit den primären und sekundären Aminen unter B. von Urethanen der Formel $C_3H_7 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CO \cdot NRR'$. Die aus Anilin, p-Phenetidin und Methylanilin entstehenden Urethane besitzen die FF. 142°, 122° und 110°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 423—25. [15/2.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur George Perkin und **Frederick Mollwo Perkin**, *Studien über die elektrolytische Oxydation von Phenolen. Teil I.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. **19**. 58; C. **1903**. I. 927.) Wenn *Pyrogallol* in neutraler oder schwach saurer Lsg. oxydiert wird, so wird *Purpurogallin* als orangerotes Pulver in sehr reinem Zustand niedergeschlagen; die besten Resultate werden erhalten, wenn man als Elektrolyt 15% Na-Sulfat verwendet. Die während der Elektrolyse rotierende Iridiumplatinanode und die Bleikathoden waren durch keine poröse Zelle getrennt; bei einer Stromdichte von 2 Ampère pro qdm betrug die EMK. 4,3—4,5 Volt. — Oxydiert man *Gallussäure* u. verwendet als Elektrolyt Na-Acetat u. Essigsäure, so resultiert ein schwarzes oder braunes Pulver, welches sich als *Purpurogallincarbonsäure* erweist. Die Versuchsbedingungen waren im wesentlichen dieselben wie im erstgenannten Fall, nur waren die Anode und Kathode durch eine poröse Zelle voneinander getrennt. Die so erhaltene Purpurogallincarbonsäure ist nicht rein, und die Ausbeuten wechseln außerordentlich. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 18—19. 13/2. [4/2.*].) HENLE.

R. Boehm, *Einige neue Beobachtungen über Flavaspidsäure.* Digeriert man 1 Tl. Flavaspidsäure (I.) mit 10 Tln. Eg. und 2 Tln. HJ (D. 1,7) auf dem Wasserbade, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit aus der anfangs klaren Lsg. glänzende Kristallflitter ab; läßt man nach halbstündigem Erhitzen noch 12 Stdn. lang in der Kälte stehen, so ist die Einw. beendet, und man erhält 45% (der angewandten Flavaspidsäure) Ausbeute an Reaktionsprod. Dieses, frisch bereitet fast farblose, nach längerer Aufbewahrung sich rötlich färbende Kristalle, ist äußerst wl. in allen Lösungsmitteln und nur aus sd. Xylol oder Eg. umzukristallisieren; F. 257 bis 259° (Zers.). Aus seiner Zus., die zu $C_{24}H_{30}O_7$ ermittelt wurde, geht hervor, daß die Rk. wahrscheinlich so verläuft, daß unter Sprengung des Vierringes im Filicinsäurerest zunächst zwei H-Atome aufgenommen werden, und daß sich dann H_2O abspaltet:

I.  + $H_2 - H_2O$ =

II. 

III. 

Das gebildete Anhydrid, das *Dihydroflavaspidsäurexanthen* (II.), enthält noch beide Butyryle; durch Digestion mit NaOH und Zn-Staub läfst sich eins davon als Buttersäure abtrennen. Eine weitere Zerlegung des Moleküls in Phenole findet hierbei nicht statt. Das um ein Butyryl ärmere Prod. hat die Zus. $C_{20}H_{22}O_6$ und kristallisiert aus h. Aceton in farblosen, 1 Mol. C_3H_6O enthaltenden Kristallen, F. 213—215°. Während das zwei Butyryle enthaltende Anhydrid sich nicht benzoylieren läfst, gibt es nach Eliminierung des einen — welches erhalten bleibt, läfst sich nicht entscheiden — eine alkaliunl., kristallisierbare, in alkoh. Lsg. grüngelb fluoreszierende Benzoylverb., F. 186—187°.

Erwähnenswert ist, dafs Flavaspidsäure bei der Behandlung mit h. Eg. allein oder mit Eg.-HCl kein kristallisierbares Anhydrid liefert.

Durch tagelanges Kochen mit A. wird Flavaspidsäure zersetzt. Als Zersetzungsprod. tritt zunächst ein xanthenartiges Anhydrid auf, das überdies Äthoxyl enthält; höchstwahrscheinlich handelt es sich um den *Monoäthyläther des Dihydroflavaspidsäurexanthens* (III.), welch letzteres durch Einw. von Eg.-HJ auf Flavaspidsäure entsteht; rötliche Blättchen und Prismen (aus sd. Eg.), F. 236°. Beim Kochen mit Methylalkohol bildet sich dementsprechend der *Monomethyläther des Dihydroflavaspidsäurexanthens*, hellgoldgelbe Nadeln und Prismen (aus h. Eg.), F. 249—250°.

Als weitere Zersetzungsprodd. beim Kochen mit den AA. liefsen sich der *Monoäthyl-*, resp. *Monomethyläther der Dihydroflavaspidsäure* isolieren, hellgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 198—200°, resp. gelbliche, rhombische Blättchen (aus h. A.), F. 201—202°, die beide beim Behandeln mit Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. *Benzolazomethylphloroglucinbutanon*, F. 181—182°, liefern. Die Entstehung dieser beiden Äther spricht wohl dafür, dafs bei der Einw. der AA. in der Hitze zuerst Ätherbildung und erst nachträglich H_2O-Abspaltung stattfindet.

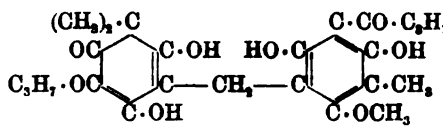
Unter den Zersetzungsprodd. wurde ferner noch ein dritter kristallisierter Körper aufgefunden, das *Methylphloroglucinbutanon*, $C_{11}H_{14}O_4$, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 161—162°, die eine Hälfte des Flavaspidsäuremoleküls, die durch Kochen mit A. unversehrt abgelöst werden kann, freilich nur in geringer Menge und nur sehr spärlich bei Verwendung von Methylalkohol. (Liebigs Ann. **329**. 310—20. 18/12. [30/9.] 1903. Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) Helle.

R. Boehm, *Über Aspidin*. Durch die Unterss. von A. Hausmann (Arch. der Pharm. **237**. 544; C. **99**. II. 919) ist festgestellt worden, dafs vorschriftsmäfsig aus Aspidium filix mas bereitete Extrakte niemals *Aspidin* enthalten, sondern dafs sich dieses nur in solchen Extrakten findet, welche nicht oder nicht ausschliefslich aus dem männlichen Wurmfarn hergestellt sind. Die bisher nur vermutete Identität von Aspidin u. *Polystichin* kann jetzt als bewiesen gelten, nachdem aus ersterem, dem nach neueren Unterss. die Zus. $C_{35}H_{52}O_8$ zukommt, Derivate erhalten wurden — so

das Anilid $C_{31}H_{37}O_7N$ und die Phenylhydrazinverb. $C_{37}H_{42}O_6N_4$ —, die im F. mit den von POULSSON dargestellten Abkömmlingen des Polystichins (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 246; C. **98**. II. 1103) übereinstimmen. — *Acetylaspidin*, $C_{28}H_{30}(CO \cdot CH_3)_2O_8$(?). B. aus Aspidin sowohl durch Acetylchlorid als auch durch Acetanhydrid, in letzterem Falle ohne Zusatz von Na-Acetat; farblose Nadeln oder Prismen (aus h. Methylalkohol), F. 108°.

Im allgemeinen ist Aspidin Reagenzien gegenüber beständiger als die früher beschriebenen Glieder der Filixsäuregruppe. Die Spaltung mit NaOH u. Zn-Staub liefert zwar Filicinsäure, Methylfilicinsäure, Methylphloroglucin-β-monomethyläther und Buttersäure, sie verläuft aber nie so glatt und quantitativ, wie bei Flavaspid- und Filixsäure. Die für 2 Mol. berechnete Menge Buttersäure wird auch nach lange dauernder Einw. der spaltenden Agenzien niemals vollständig erhalten, weil stets ein Bruchteil des verwendeten Aspidins einer intramolekularen Umlagerung anheimfällt. Bei der Einw. von heifser NaOH — mit oder ohne Zn-Staub — auf Aspidin entsteht immer ein Körper, der zwar gleiche Zus. und gleiches Mol.-Gew. wie die Muttersubstanz aufweist, aber in wesentlichen Stücken von ihr verschieden ist. Dieses *ψ-Aspidin* kristallisiert aus h. absol. A. oder Lg. in glänzenden, hellgelben Prismen u. hat doppelten F., bei raschem Erhitzen schm. es fast vollständig bei 144°, bei vorsichtigem Erhitzen verändert es sich bei dieser Temperatur entweder noch nicht oder erweicht nur, nimmt dann über 145° rasch wieder kristallinisches Gefüge an und schm. endlich bei 158—159°; bei 115° erstarrt die Schmelze stets wieder kristallinisch. Aspidin enthält ein Methoxyl, *ψ*-Aspidin dagegen zwei Methoxyle; so dafs seine Entstehung nur durch die Wanderung eines Methyls von Kohlenstoff an Sauerstoff erklärt werden kann. Von Alkalien wird *ψ*-Aspidin — mit oder ohne Zn-Staub, in der stärksten Konzentration und in der Siedehitze — nur sehr wenig mehr angegriffen; nur Spuren von Methylphloroglucin-β-monomethyläther liefsen sich auffinden, u. durch konz. H_2SO_4 ward in reichlichen Mengen Buttersäure freigemacht. Auf Phenylhydrazin reagiert *ψ*-Aspidin analog dem Aspidin; mit überschüssigem Hydrazin (3 Mol.) entsteht bei Wasserbadwärme eine *Verb.* $C_{37}H_{42}O_6N_4$, F. 201—202°, die sich aus keinem Lösungsmittel ohne Zers. umkristallisieren läfst. Gegenüber Diazoamidobenzol verhalten sich sowohl Aspidin als auch *ψ*-Aspidin indifferent, es findet auch beim Kochen und lange dauernder Einw. keine Spaltung statt. Daraus läfst sich schliefsen, dafs im Aspidinmolekül zum Methylen orthoständiges Methoxyl und kein freies Methin enthalten ist.

Dafs Aspidin keine Methylenverb. ist, geht schon aus dem Auftreten zweier Homologer unter den Spaltungsprodd. — Filicin- u. Methylfilicinsäure — hervor. Sein Molekül baut sich aus den beiden Komplexen des Filicinsäurebutanons und des Aspidinols auf, die durch Methylen miteinander verbunden sind. Die Konstitution des Aspidins ist dann durch nebenstehende Formel auszudrücken.



Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Konstitutionsformel liefs sich durch die Behandlung von Aspidin in Eisessiglsg. mit HJ bei Wasserbadtemperatur erbringen. Dabei entstehen neben viel amorphen Zersetzungsprodd. zwei kristallinische Körper; der eine, F. 259—260°, ist methoxylfrei und identisch mit *Dihydroflavaspidsäurexanthen*, der andere dagegen, fast farblose Nadeln (aus sd. A.), F. 216°; Monobenzoylverb., F. 140—142°, enthält noch Methoxyl und erweist sich als ein Anhydrid des Aspidins, aus welchem aber nach dem Ergebnisse der Analyse und Mol.-Gewichtsbest. einer der beiden Butyrylreste eliminiert ist. Die Entstehung identischer Anhydride aus Flavaspidsäure und Aspidin führt ohne weiteres zur

Auffassung des letzteren als Methyläther der Dihydroflavaspidsäure u. gibt aufserdem der Annahme, dafs bei der Einw. von Eg.-HJ auf Flavaspidsäure (s. vorstehendes Ref.) der Vierring unter Aufnahme zweier H-Atome gesprengt wird unter B. der gem.-Dimethylgruppe, eine ausreichende Stütze.

Über die Konstitution des ψ-Aspidins läfst sich noch nichts Sicheres sagen. Das Auftreten kleiner Mengen von Methylphloroglucin-β-monomethyläther nach der Einw. von Alkalien auf ψ-Aspidin läfst vermuten, dafs die Verschiebung des Methyls nicht im Aspidinolreste, sondern im Filicinsäurebutanonreste erfolgt ist. (LIEBIGs Ann. **321**. 321—37. 18/12. [30/9.] 1903. Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

HELLE.

R. Boehm, *Über Phloraspin.* Bei der Verarbeitung gröfserer Mengen offizinellen Filixextraktes ist Vf. mehrmals, wenn auch nicht stets, einem neuen Körper der Filixsäuregruppe begegnet, den er *Phloraspin* nennt. Erhalten wurde er bei Gelegenheit der Aspidindarst., später auch in den Mutterlaugen von der Darst. der Flavaspidsäure; die Ausbeute ist immer nur gering u. beläuft sich auf etwa 0,15% des Extraktes. Das Phloraspin, das die Zus. $C_{22}H_{28}O_8$ hat, kristallisiert aus Aceton + W. in fast farblosen Nadeln, aus sd. A. in etwas derberen, schwach gelb gefärbten Kristallen vom F. 211°; in reinem Zustande ist es in den meisten Lösungsmitteln wl. oder nahezu unl. $FeCl_3$ färbt die verd. alkoh. Lsg. rotbraun. Gegen Alkalien und konz. H_2SO_4 verhält es sich wie Filix- und Flavaspidsäure und gibt reichlich Buttersäure ab; es enthält Methoxyl. Nach Digestion mit Diazoamidobenzol in alkoh. Lsg. scheidet sich *Benzolazomethylphloroglucinbutanon*, F. 182°, ab. Die eine Hälfte des Phloraspinmoleküls besteht somit aus dem Reste des Methylphloroglucinbutanons; der methoxylhaltige Rest dürfte ein Phloroglucinmonomethyläther butanon sein, was durch Spaltung des Phloraspins mittels NaOH u. Zn-Staub bewiesen werden soll. (LIEBIGs Ann. **329**. 338—39. 18/12. [30/9.] 1903. Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) HELLE.

C. Loring Jackson und **Horace C. Porter**, *Über gewisse Additionsprodukte des o-Benzochinons.* Die Beobachtungen beim Dianilidodibrom-o-chinon (vgl. S. 365) veranlafsten die Vff., auch Tetrabrom-o-benzochinon auf seine Fähigkeit, Additionsprodd. zu bilden, zu untersuchen. Es wurde gefunden, dafs Tetrabrom-o-benzochinon eine sehr grofse Tendenz besitzt, mit den verschiedensten Körperklassen Additionsprodd. zu bilden. Die vorliegende Abhandlung befafst sich vorwiegend mit den Alkohol- und Wasseradditionsprodukten. Wird festes Tetrabrom-o-chinon bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage oder Wochen lang mit dem betreffenden A. stehen gelassen, so werden weifse, kristallinische, aus 2 Molekülen Chinon und einem Molekül der betreffenden Substanz bestehende Prodd. gebildet, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, sich auch aus einzelnen Lösungsmitteln umkristallisieren lassen, aber beim Erwärmen sich meist quantitativ, entsprechend der Gleichung:

$$(C_6Br_4O_2)_2CH_3OH = C_6Br_4O_2C_6Br_2O_2 + CH_3OH + Br_2,$$

zers., und dabei als Hauptprod. Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther bilden. Diese Verbb. haben keine bestimmten FF., sondern nur je nach Art des Erhitzens schwankende Zersetzungspunkte. Die durch ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten charakterisierten Verbb. werden als Verbb. der α-Reihe bezeichnet. Dargestellt wurden die Additionsprodd. des Tetrabrom-o-chinons mit W., CH_3OH, C_7H_7OH und CH_3COOH. Aus den Verbb. der α-Reihe wurde eine zweite Reihe isomerer Verbb. (β-Reihe) erhalten. Alle Verbb. der β-Reihe sind von den α-Verbb. durch ihre Beständigkeit gegen Hitze, Lösungsmittel u. gewisse Reagenzien unterschieden. Sie schm. scharf und ohne Zers. Die Verbb. beider Reihen sind

weit beständiger, als die Additionsprodd. des Dianilidodibrom-o-chinons (S. 365), die einer dritten Reihe angehören und wahrscheinlich Halbacetale sind. Es liegen außerdem noch einige Beobachtungen vor (Methylalkoholadditionsprodukt $[C_6Br_4O_2]_2CH_3OH$), die für die Existenz noch anderer Typen von Additionsprodd. der o-Benzochinone sprechen.

Experimenteller Teil. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Tetrabrom-o-chinon wurden 3 Verbb. erhalten. Bei 24stündigem Stehen in der Kälte entsteht das *rote Additionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2CH_3OH$, kirschrote Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 192—193°. Ist bei Temperatur unterhalb des F. vollkommen beständig; l. in A. u. Bzl. Wird durch NaOH in eine weiße, kristallinische Verb. umgewandelt. Bei längerem Stehen (2 Wochen) mit der Mutterlauge oder bei der Einw. von frischem CH_3OH wird es in das *α-Additionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2CH_3OH$, übergeführt. Kurze creamfarbige Nadeln (aus warmem, nicht sd. Bzl.); ist in der Kälte beständig, beginnt aber schon bei 50° sich zu zers., schm. beim Eintauchen in ein 178—182° warmes Bad zu roter Fl. (Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther), ll. in Bzl. und Chlf., wl. in A. und Lg.; l. in NaOH. Bei 5 Minuten langem Kochen mit CH_3OH geht es in das *β-Additionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2CH_3OH$, über. Weiße, rhombische Platten (aus Bzl. + CH_3OH), F. 261° (ohne Zers.). L. in Bzl. u. Chlf.; wl. in A. und Lg. Ist auch bei höherer Temperatur gegen die Einw. der verschiedensten Reagenzien sehr beständig. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das *Monoacetat des β-Methyladditionsproduktes*, $(C_6Br_4O_2)_2CH_3OCOCH_3$, Büschel prismatischer Nadeln (aus Bzl. + CH_3OH), F. 249° (ohne Zers.).

Bei 24stündigem Stehen von Tetrabrom-o-chinon und Benzylalkohol entsteht das *α-Benzylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2C_7H_7OH$. Farblose, flache Prismen (aus Bzl. + Lg.). Zersetzungspunkt 165—170° bei schnellem Erhitzen. L. in Bzl., Ä., Chlf., Eg., sd. A.; wl. in Lg. Kann durch Erwärmen mit Benzylalkohol nicht in *β-Benzylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2C_7H_7OH$, übergeführt werden. Dieses wurde jedoch beim Erwärmen der α-Verb. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 60—70° erhalten. Weiße, polygonale Platten (aus CH_3OH + Bzl.), F. 216—217° (ohne Zers.), l. in Bzl. und Ä.; wl. in A. u. Lg. Beim Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat auf 120—150° werden grauweiße Kristalle gebildet (F. 208—209°), deren Zus. nicht der Monoacetylverb. entspricht. — Bei der Reduktion des α-Benzylalkoholadditionsprod. mit Zn und Eg. wurde eine in strohgelben Nadeln (aus Bzl.) kristallisierende Verb., F. 273—274°, erhalten, deren Zus. noch nicht sichergestellt ist. Diese ist beständiger, als die Muttersubstanz. Beim Erwärmen mit Anhydrid und Natriumacetat wird sie in ein sehr beständiges *Triacetat*, F. 275—280°, übergeführt. — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das α-Benzylalkoholadditionsprod. scheint eine mit der Muttersubstanz nicht identische α-Verb. zu entstehen, die schon beim Umkristallisieren aus A. u. Ä. in die β-Verb. übergeht, was das α-Benzylalkoholadditionsprod. nicht tut.

Die Einw. von Äthyl-, n- u. i-Propyl-, i-Amyl- u. Allylalkohol auf Tetrabrom-o-chinon verläuft weniger glatt, als die Einw. von CH_3OH, und soll später noch genauer untersucht werden.

Beim Stehen von Tetrabrom-o-chinon mit über Na frisch destilliertem Toluol entsteht eine in granatroten Prismen oder rechtwinkligen Platten kristallisierende Verb. $C_6Br_4O_2 \cdot C_7H_8$, F. 70—75°, die das Toluol nur als Kristallisationsfl. enthält. Mit feuchtem Toluol wird, ebenso wie mit gewöhnlichem Bzl., das *α-Wasseradditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2H_2O$, gebildet. Farblose, spitze Nadeln (aus Bzl.), Zersetzungspunkt 190—200°. L. in Bzl., Chlf., A., Ä., Eg.; wl. in Lg. Löst sich in verd. NaOH scheinbar ohne Zers., aber nicht in konz. NaOH. Bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat wird es in das *β-Wasseradditionsprodukt*

umgewandelt. Weifse, polygonale Platten (aus $10CH_3OH + 1$ Bzl.), F. 221—222°, l. in Ä., Bzl., Lg.; wl. in A. Wird durch h. verd. NaOH nicht angegriffen. — Eingehender wurde auch das Verhalten der α- u. β-Additionsprodd. gegen Halogenwasserstoffsäuren und H_2SO_4 (D. 1,38) untersucht, durch welche die ersteren leicht zers. werden, während letztere sehr beständig sind. Über die Struktur dieser Verbb. geben die eintretenden Rkk. keine Aufklärung.

Bei der Einwirkung von Eisessig auf Tetrabrom-o-chinon haben JACKSON u. KOCH (Amer. Chem. J. **26**. 10; C. **1901**. II. 541) ein sehr beständiges Additionsprod. erhalten, dafs der β-Reihe anzugehören scheint. Vff. konnten aus dem rohen Einwirkungsprod. ein *α-Essigsäureadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2CH_2CO_2H$, isolieren. Grofse, gelblich-weifse, rechtwinklige Platten (aus Eg.), Zersetzungspunkt 220—230°. L. in A., Bzl., Ä., Chlf., Eg.; swl. in Lg., verd. NaOH löst unter Zers. Bei Einw. von Anilin in h. Bzl. entsteht (wie bei den anderen α-Verbb.) Dianilidobrom-p-chinonanil.

Einwirkung von Acetophenon auf Tetrabrom-o-chinon. Als einziges Prod. der Einw. von siedendem Acetophenon auf Tetrabrom-o-chinon wurde s. Triphenylbenzol (F. 171°) isoliert (entsteht durch Einw. von sich abspaltendem HBr auf Acetophenon). Beim Stehen des Chinons mit Acetophenon in der Kälte wird zunächst eine Acetophenon als Kristallfl. enthaltende *Verb.*, $C_6Br_4O_2 \cdot C_6H_5COCH_3$, erhalten. Rote Prismen, F. 50—60°. Beim längeren Stehen mit Acetophenon geht diese in eine gelbe, in ihren Eigenschaften den α-Verbb. ähnliche Substanz über, die jedoch nicht die erwarteten Analysenresultate gab. (Die Unterss. über Additionsprodd. des Tetrabrom-o-chinons und anderer o-Chinone werden fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **31**. 89—119. Febr. 1904. [22/8. 1903.] Cambridge. Mass., Chem. Lab. of HARVARD College.) ALEXANDER.

Francis Ernest Francis und **Oliver Charles Minty Davis**, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf organische Substanzen. Teil I.* Stickstoffsulfid reagiert leicht mit aromatischen Aldehyden. *Benzaldehyd* gibt *Triphenylcyanidin* (Cyaphenin) u. geringe Mengen *Lophin*; letzteres entsteht wahrscheinlich aus erstgenannter Verb. durch Reduktion mittels des bei der Reaktion gebildeten SO_2. — *p-Tolylaldehyd* reagiert ähnlich und liefert das entsprechende *Tritolylcyanidin*. — *Anisaldehyd* gibt nur sehr geringe Mengen *p-Trimethoxyphenylcyanidin*, das Hauptprod. ist ein weifses unl. Pulver, das noch untersucht wird. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 21—22. 13/2. [4/2.*].) HENLE.

Frederick Daniel Chattaway, *Dibenzoylchlorimid.* STIEGLITZ und EARLE haben übersehen, dafs das von ihnen (S. 241) beschriebene *Dibenzoylchlorimid* nebst anderen Diacylchlorimiden bereits vom Vf. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 165; C. **1902**. II. 359) beschrieben worden ist. STIEGLITZ und EARLE behaupten, dafs die Darst. der Diacylchlorimide unter völligem Ausschluss von W. erfolgen müsse, indes hat Vf. gezeigt, dafs die Chlorimide leicht bei Ggw. von W. erhalten werden können. — Dibenzoylchlorimid schm. in reinem Zustand bei 89°, nicht bei 86°. — Bei Einw. von W., insbesondere beim Erhitzen, werden die Diacylchlorimide leicht hydrolysiert unter B. von Diacylimiden und unterchloriger S., indes ist die Rk. umkehrbar. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 22. 13/2. [4/2.*].) HENLE.

Paul C. Freer und **Frederick G. Novy**, *Über organische Peroxyde.* Die Ergebnisse, welche die Vff. bei ihren Verss. über die B., Zers. u. keimtötende Wirkung des Benzoylacetyl- u. Diacetylperoxyds erzielten, sind bereits früher (Amer. Chem. J. **27**. 161—92; C. **1902**. I. 930. — Bureau of Govern. Lab. **1902**. No. 2; C. **1902**. I. 351) referiert worden. Aufser den beiden erwähnten Verbb. wurde auch die

keimtötende Wirkung des *Benzoperacids* ($C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$) und *Phtalmonoperacids* studiert. Vff. ziehen die Anwendung dieser Verbb. wegen ihres außerordentlich hohen bakteriziden Vermögens für die Therapie von Infektionskrankheiten in Betracht. (Contrib. to Med. Research, dedic. to VICTOR CLARENCE VAUGHAN by Colleagues and Former Students of the Depart. of Med. and Surgery of the Univ. of Michigan. **1903**. Juni. 63—127; Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

J. Houben, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Laktone.* (I. Mitteil.) Die Alkylmagnesiumverbb. reagieren mit Säureestern, wie bekannt, so, daſs tertiäre AA., bezw. aus letzteren durch Wasserabspaltung hervorgehende KW-stoffe erhalten werden. — Der Vf. hat nun versucht, die Hypothese, daſs sich hierbei primär nach der Gleichung:

$$R \cdot COOCH_3 + CH_3 \cdot MgJ = R \cdot CO \cdot CH_3 + CH_2 \cdot OMgJ$$

Ketone bilden, experimentell zu prüfen, und sich deshalb den cyklischen Estern, d. h. den Laktonen, zugewandt, weil hier das veresterte Hydroxyl mit demselben Rest verbunden ist, wie die Gruppe saurer Funktion, und deshalb eine gröſsere Beständigkeit des Zwischenprod. zu erwarten war. — Beim einfachsten γ-Lakton, dem Butyrolakton, war folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:

$$\underbrace{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO : O} + CH_3MgJ = CH_2(O \cdot MgJ) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

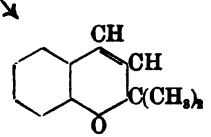
$$CH_2(O \cdot MgJ) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3MgJ = CH_2(O \cdot MgJ) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot MgJ)(CH_3)_2$$
$$\rightarrow CH_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow \underbrace{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O} ;$$

d. h. es sollte sich unter Ersatz des „Oxo"-Sauerstoffatoms des Laktons durch zwei Alkylgruppen ein Iso-γ-hexylenoxyd bilden. — Da nun nach GRIGNARD eine Doppelbindung in Nachbarstellung zur Gruppe alkoh. Funktion die Abspaltung dieser Gruppe unter B. von KW-stoffen begünstigt (in der aromatischen Reihe sind die primär entstehenden Alkoholate so unbeständig, daſs auch ohne Nachbarstellung einer Doppelbindung KW-stoffe erhalten werden), so lieſs Vf. Alkylmagnesiumverbb. auf das neben der CO-Gruppe eine Doppelbindung tragende *Cumarin* reagieren:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH : CH \cdot CO \\ O \end{matrix} \right. \xrightarrow{CH_3MgJ} C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ O \cdot MgJ \end{matrix} \right. \xrightarrow{CH_3MgJ}$$
$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH : CH \cdot C(O \cdot MgJ)(CH_3)_2 \\ O \cdot MgJ \end{matrix} \right. .$$

Der aus letzterem Prod. mit W. erhältliche Dimethyl-o-cumaralkohol konnte dann in drei verschiedenen Richtungen W. abspalten:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH : CH \cdot C(OH)(CH_3)_2 \\ OH \end{matrix} \right. \rightarrow \overset{(I.)}{C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH : CH \cdot C(CH_3) : CH_2 \\ OH \end{matrix} \right.} \quad \overset{(II.)}{C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH : C : C(CH_3)_2 \\ OH \end{matrix} \right.}$$

III. 

Die Verss. zeigten, daſs mit Methyl- u. Äthylmagnesiumjodid Verbb. des Typus III. erhalten werden, die man, der KOSTANECKIschen Nomenklatur entsprechend, am besten als „*Chromene*" bezeichnet. Phenylmagnesiumbromid lieferte dagegen den Phenolalkohol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, aus welchem auch nicht einmal mit konz. H_2SO_4 das entsprechende Diphenylchromen (Phenylflaven) zu erzielen war. — Wiederum abweichend ergab Benzylmagnesiumchlorid annähernd quantitativ das Ketophenol $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; ein zweites Mol.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ war mit diesem Prod. nicht in Rk. zu bringen. Die Nachbarschaft der Doppelbindung scheint auch beim Cumaron die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe herabzusetzen, ähnlich wie sie die Kondensierbarkeit des Carbonyls mit Merkaptanen (POSNER, S. 448) und Hydroxylamin (HARRIES u. HAARMANN, S. 643) verringert.

Zur Darst. des *2,2-Dimethyl-1,2-chromens* (III.) wurden 10,9 g Mg in 400 ccm Ä. mit 65 g Jodmethyl in Lsg. gebracht u. dann unter Eiskühlung eine ätherische Lsg. von 30 g Cumarin zugetropft; nach mehrstündigem Stehen wurde die braune M. mit Eis und verd. H_2SO_4 zers. und die wss. Schicht viermal ausgeäthert. So ergaben sich, neben kleinen Mengen höher sd. Öle, 26 g des Chromenderivats als wasserhelle Fl. vom Kp_{11}. 92—93°; riecht anhaftend teerig, in größerer Verd. tuberosenähnlich; färbt sich mit konz. H_2SO_4 purpurn bis bordeauxrot. — Die Ausbeute an analog erhaltenem *2,2-Diäthyl-1,2-chromen*, $C_{13}H_{16}O$, betrug nur 48,8% der Theorie, da hier größere Mengen hochsd., zum Teil harziger Nebenprodd. auftraten. Das licht- u. luftempfindliche, angenehm riechende Öl vom Kp_{15}. 126—127° ist ebenfalls halochrom u. färbt sich mit H_2SO_4 rot. — Aus Isopropylmagnesiumbromid und Cumarin wurden hauptsächlich hochsd., harzige Stoffe gewonnen; nur ein kleiner, überdies noch bromhaltiger Anteil vom Kp_{11}. 136—141° besaß annähernd die Zus. des erwarteten *Diisopropylchromens*. — 10 g Mg, 65 g Brombenzol und 30 g Cumarin lieferten 10 g *Diphenyl-o-cumaralkohol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot (OH) (C_6H_5)_2$; Kristalle aus verd. A. oder Bzl.; F. 164—166°; erscheint in wss. NaOH kl., da das sich bildende Na-Salz in W. swl. ist. Die OH-Gruppe der Seitenkette zeigt ähnliche Eigenschaften wie im Triphenyl- und Trianisylcarbinol und befähigt die Verb. zur B. von Carboniumsalzen (vgl. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1194. 3013; C. **1902**. I. 1004; II. 1112), die Lsg. in verd. H_2SO_4 ist deshalb rosenrot gefärbt. — Da man bei der Einw. von äther. Benzylchlorid auf Mg nach Beobachtungen des Vfs. stets ca. 35% *Dibenzyl* erhält, wurde bei der Umsetzung des Cumarins mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ ein entsprechender Überschuß von Benzylchlorid angewendet. Die Rk. verlief weit weniger energisch als in den zuvor beschriebenen Fällen; das Prod., welches bedeutende Quantitäten *Toluol* und Dibenzyl enthielt, sd. in der Hauptmenge unter 13,5 mm Druck bei 210—225°. Nach wiederholtem Fraktionieren wurden aus 30 g Cumarin, 80 g $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ und 16 g Mg 47 g *Benzyl-o-oxystyrylketon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, als gelbes, zähfl. Öl vom Kp_{12}. 217—219° gewonnen; in k. wss. NaOH nur wl., in h. Lauge zl. — Das Keton nähert sich in seiner Farbe dem Benzalacetophenon oder „Chalkon", $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$; bezeichnet man das *Benzylstyrylketon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, dementsprechend als „*Chalkhomon*" oder kürzer als „*Chalmon*", so wäre das Benzyl-o-oxystyrylketon *o-Oxychalmon* zu nennen. — Das aus α-Bromnaphtalin und Mg leicht erhältliche *α-Naphtylmagnesiumbromid* (vgl. S. F. ACREE, S. 810) liefert mit CO_2 90% der theoretischen Menge *α-Naphtoesäure*, $C_{10}H_7 \cdot COOH$; bei der Einw. auf Cumarin entstand dagegen nur ein sehr hochsd., zu kolophoniumartigem Harz erstarrendes Prod., welches *o-Oxystyryl-α-naphtylketon* sein dürfte.

Der Vf. will feststellen, ob die hier beschriebenen Rkk. allgemein gültig sind, und z. B. prüfen, ob sich das Cineol analog aus 4-Methyl-1,4-cyklohexandiol synthetisieren läßt; auch soll ermittelt werden, wie sich desmotrope Laktone, z. B. Phenolphtaleïn, und alkylierte Laktame gegen Alkylmagnesiumverbb. verhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 489—502. 20/2. [21/1.] Aachen. Techn. Hochschule.)

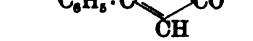
STELZNER.

Arthur William Crossley, *Aromatische Verbindungen aus hydroaromatischen Substanzen. Teil I. Die Einwirkung von Brom auf 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol.* Behandelt man *3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol* mit 2 Mol. Br, so resultiert *Dichlortribromdimethyltetrahydrobenzol*, $C_8H_6Cl_2Br_2$, prismatische Nadeln vom F. 118°, die, einige Grade über ihren F. erhitzt, unter Verlust von

2 Mol. HBr übergehen in *3,5-Dichlor-4-brom-o-xylol*, $C_6H^6(CH_3)_2^{1,3}Cl_2^{2,5}Br^4$, F. 100°. Mit 1 Mol. Br reagiert 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol unter B. einer unbeständigen Fl., welche beim Erhitzen HBr abgibt und als Hauptprodd. *3,5-Dichlor-o-xylol* und *3,5-Dichlor-6-brom-o-xylol*, $C_6H^6(CH_3)_2^{1,3}Cl_2^{2,5}Br^6$ (F. 42°), liefert. — Bei weiterer Bromierung geben beide Dichlorbromxylole *3,5-Dichlor-4,6-dibrom-o-xylol*, $C_6(CH_3)_2^{1,3}Cl_2^{2,5}Br_2^{4,6}$, Nadeln aus Essigester, F. 233°. — 3,5-Dichlor-4-brom-o-xylol liefert bei Einw. von rauchender HNO_3 *3,5-Dichlor-4-brom-6-nitro-o-xylol*, $C_6(CH_3)_2^{1,3}Cl_2^{2,5}Br^4(NO_2)^6$, und bei der Oxydation mit verd. HNO_3 unter Druck *3,5-Dichlor-4-brom-o-phtalsäure;* 3,5-Dichlor-6-brom-o-xylol liefert mit rauchender HNO_3 *3,5-Dichlor-4,6-dinitro-o-xylol*, $C_6(CH_3)_2^{1,3}Cl_2^{2,5}(NO_2)_2^{4,6}$, und mit verd. HNO_3 unter Druck *3,5-Dichlor-6-nitro-o-toluylsäure*. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 21. 13/2. [4/2.*].) HENLE.

James B. Garner, *Einige Δ_3-Keto-R-hexenderivate*. Vf. hat früher (Dissertation Chicago **1897**) gefunden, daſs sich Benzoin an Benzalaceton bei Ggw. von k. alkoh. C_2H_5ONa addiert, und daſs sich das entstehende 1,5-Diketon unter Austritt von W. u. Ringbildung in 3,4,5-Triphenyl-4-oxy-Δ_3-keto-R-hexen umwandelt (vgl. dazu die Unterss. von KNOEVENAGEL und Mitarbeitern über Δ_3-Keto-R-hexenderivate). Die Unters. wurde auf die bei Einw. der Ketole Benzoin, Cuminoin, Furoin, Anisoin u. Piperoin, auf die ungesättigten Ketone Benzalaceton, Cuminalaceton, p-Methoxybenzalaceton u. Piperonylenaceton eintretenden Rkk. ausgedehnt. In allen Fällen wurden beim Zusatz von alkoh. C_2H_5ONa zur absol., alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen Ketol und Keton Δ_3-Keto-R-hexenderivate erhalten, nur nicht beim Furoin, das in keiner Weise zur Rk. gebracht werden konnte. Alle anderen Rkk. verlaufen glatt. Werden an Stelle der ungesättigten Ketone Gemische des betreffenden Aldehyds mit Aceton verwendet, so ist der Reaktionsverlauf der gleiche, und die Ausbeuten sind sogar noch bessere, doch muſs dann 15 Min. lang auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die Kondensation kann auch durch NaOH aber weniger gut, als durch C_2H_5ONa bewirkt werden.

I. Addition von Benzoin an Cuminalaceton. *3,4-Diphenyl-5-cumyl-4-oxy-Δ_3-ketohexen* (I.). Krusten langer, weiſser Nadeln, F. 231°, unl. in Lg., Ä., k. A.; ll. in h. Bzl., Eg. und Chlf. Gibt bei 45 Minuten langem Kochen mit 3 Mol. $NH_2OH \cdot HCl$ und 1,5 Mol. Na_2CO_3 in A. das *Oxim* $C_{27}H_{27}O_2N$. Weiſse Kristalle (aus Bzl. + Lg.), F. 221—223°, ll. in h. A., k. Ä., Eg., h. Bzl.; wl. in h. Lg. — Beim Kochen des Δ_3-Ketohexenderivats mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid entsteht *3,4-Diphenyl-5-cumylphenylacetat* (II.). Büschel langer Nadeln

I. 

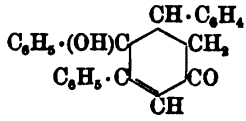
II.

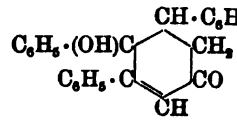
(aus Lg.), F. 98°, l. in k. Eg., Bzl., Ä., A.; wl. in Lg. Durch alkoh. KOH wird es zu *3,4-Diphenyl-5-cumylphenol*, $C_{27}H_{24}O$, verseift. Weiſse Nadeln (aus A.), F. 155°, ll. in k. Chlf., Bzl., Ä.; wl. in h. Lg.

II. Addition von Benzoin an Anisylidenaceton. *3,4-Diphenyl-5-anisyl-4-oxy-Δ_3-keto-R-hexen* (III.). Büschel von Nadeln (aus Eg. oder absol. A.), F. 233,5°, l. in h. Bzl. und Chlf.; unl. in Ä. und Chlf. — *Oxim*, $C_{28}H_{28}O_3N$, F. 196°, l. in h. Eg., Chlf., Bzl.; unl. in Ä. und Lg. — *3,4-Diphenyl-5-anisylphenylacetat*, $C_{37}H_{32}O_3$, F. 141—142°, ll. in k. Bzl., Ä., Eg., Chlf.; wl. in h. Lg. und wss. A. — *3,4-Diphenyl-5-anisylphenol*, $C_{28}H_{26}O_2$, F. 159—160°, ll. in k. Ä., Bzl., Chlf., Eg.; swl. in h. Lg.

III. Addition von Benzoin an Piperonylenaceton. *3,4-Diphenyl-5-*

piperyl-4-oxy-Δ_3-keto-R-hexen (IV.). Weifse, glitzernde Nadeln (aus Eg.), F. 240°, l.

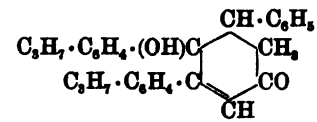
III. 

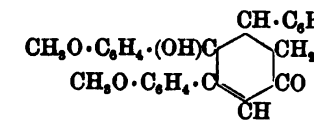
IV. 

in h. Chlf.; wl. in h. Bzl. und A.; unl. in Ä. u. Lg. — *Oxim*, $C_{25}H_{21}O_4N$, F. 190 bis 191°, l. in h. A., k. Ä., Chlf., h. Bzl.; unl. in Lg.

IV. Addition von Cuminoin an Benzalaceton. Cuminoin reagiert im allgemeinen schwerer, als Benzoin. *3,4-Dicumyl-5-phenyl-4-oxy-Δ_3-keto-R-hexen* (V.). Krusten von Nadeln (aus Eg.), F. 214°, l. in k. Essigäther, Chlf., h. Bzl. und Lg. (Kp. 110—112°); unl. in k. A., Lg. (Kp. 40—60°) u. Ä. — *Oxim*, $C_{30}H_{33}O_3N$, feine, weifse Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 208°, ll. in k. Eg., Bzl., Essigäther; unl. in Lg. — *3,4-Dicumyl-5-phenylphenylacetat*, $C_{33}H_{32}O_2$, Büschel langer Nadeln (aus Eg.), F. 122°, l. in k. Bzl., Chlf., Ä., Lg., h. A. und Eg. — *3,4-Dicumyl-5-phenylphenol*, $C_{30}H_{30}O$. Lange, dünne Platten (aus h. A.), F. 137°, l. in k. Essigäther, Bzl., Chlf., Ä., h. Lg.; unl. in NaOH.

V. Addition von Anisoin an Benzalaceton. Anisoin lagert sich bedeutend leichter an die Äthylengruppe an, als Benzoin und Cuminoin, aber das entstehende 1,5-Diketon spaltet schwerer W. ab. Trotzdem konnte das 1,5-Diketon (F. ca. 168—174°) nicht rein, d. h. frei von Δ_3-Keto-R-hexenderivat erhalten werden. *3,4-Dianisyl-5-phenyl-4-oxy-Δ_3-keto-R-hexen* (VI.). Nadeln (aus Bzl., A. oder Eg.),

V. 

VI. 

F. 207°, l. in Chlf.; wl. in Lg.; unl. in Ä. (Unterss. über die Addition von Cuminoin und von Anisoin an Cuminalaceton, Piperonylenaceton und Anisylidenaceton sind im Gange.) (Amer. Chem. J. **31**. 143—53. Febr. Crawfordsville, Ind. WABASH College.) ALEXANDER.

Martin Onslow Forster u. **Frances Mary Gore Micklethwait**, *Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf 1-Nitrokampfen.* Leitet man in eine Lsg. von 1-Nitrokampfen (J. Chem. Soc. London **79**. 644; C. **1901**. II. 115) in Chlf. Stickstoffperoxyd ein, so steigt die Temperatur, und es scheiden sich Kristalle aus; gleichzeitig färbt sich die Fl. bläulichgrün. Das so gebildete *Nitrosat* $C_{10}H_{15}O_6N_3$ (Ausbeute 24 %) ist swl. in organischen Lösungsmitteln und schm. unter Zers. bei 217°; es ist wahrscheinlich bimolekular. Unter gemäfsigter Einw. von alkoh. NH_3, Piperidin oder KOH geht es über in eine *Verb.* $C_{10}H_{14}O_4N_2$, durchsichtige Prismen aus A., F. 123°, $[\alpha]_D = -159{,}0°$, unl. in verd. SS. und Alkalien; bei weiterer Einw. von alkoh. Alkali entsteht ein grünes Öl, welches mit Alkalihydroxyden eine braune Lsg. liefert, sich aber bei seiner Isolierung sofort zers. und deshalb nicht analysiert werden konnte. Oxydiert man dies grüne Öl, welches auch aus den blaugrünen Chloroformmutterlaugen des Nitrosats gewonnen werden kann, in KOH-Lsg. mit Ferricyankalium, so resultiert eine *Verb.* $C_{10}H_{14}O_5N_2$, schneeweifse Nadeln aus PAe. F. 85—86°, l. in Sodalsg. Mit KOBr reagiert diese Verb. in alkal. Lsg. unter B. eines *Bromids* $C_{10}H_{13}O_5N_2Br$, farblose Nadeln aus A., F. 157°, $[\alpha]_D = -68°$; wird durch alkoh. Kali in die Verb. $C_{10}H_{14}O_5N_2$ zurückverwandelt. — Unterwirft man eine Lsg. des grünen Öles in KOH der Einw. von KOBr, so resultiert ein *Bromid* von der Zus. $C_{10}H_{11}O_5N_2Br_3$, hellbraune Prismen aus PAe., F. 78°, $[\alpha]_D = +4{,}2°$.

— Durch Behandlung von Benzylidenaminokampfen mit CH_3J und Hydrolysieren des Reaktionsprod. mittels feuchten Essigesters wurde *Methylaminokampfen*, $C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CH_3$, dargestellt; es hat Kp_{756}. 202°, D^{22}. 0,9171, $[\alpha]_D = +28,7°$ in absol. A. und liefert ein bei 214° unter Zers. schm. Pt-Salz. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 19—20. 13/2. [4/2.*].) HENLE.

Frank Tutin u. **Frederic Stanley Kipping**, *Die vier optisch isomeren l-Menthylamine und ihre Salze.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 374.) Die Abscheidung und Trennung der vier isomeren Menthylamine aus rohem „l-Menthylamin" (gewonnen durch Reduktion von l-Menthonoxim oder aus l-Menthon u. NH_4-Formiat) geschah durch fraktionierte Kristallisation der Chlorhydrate oder d-Bromkampfersulfonate aus W., wodurch l-Menthylamin leicht in reinem Zustand isoliert wird, u. durch Umwandlung des hinterbleibenden Basengemisches in ihre Benzoylderivate, welch letztere alsdann gleichfalls der fraktionierten Kristallisation aus verd. A. unterworfen wurden. Die Verseifung der so erhaltenen Benzoylderivate wurde durch 6—8stündiges Kochen mit starker HCl und wenig Eg. im Rohr auf 140—160° bewirkt; da aber hierbei Iso-neo-l-menthylamin partielle Racemisierung erleidet, so konnte diese Base in freiem Zustande nicht erhalten werden. — Das Chlorhydrat des *l-Menthylamins* kristallisiert aus W. in dicken Nadeln und hat in Chlf. $[\alpha]_D = -45,5°$, in W. $[\alpha]_D = -36,6°$; das (aus zwei Isomeren bestehende) d-Bromkampfersulfonat, $C_{10}H_{21}N\cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, kristallisiert aus W. in Prismen vom F. ca. 225°, ist swl. in Essigester, wl. in W., ll. in A. und hat in Chlf. $[\alpha]_D = +48,5°$, in W. $[\alpha]_D = +43,25°$; das d-Kampfersulfonat, $C_{10}H_{21}N\cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Nadeln vom F. 158°, ist zl. in W., ll. in A. und hat in Chlf. $[\alpha]_D = +9,5°$, in W. $[\alpha]_D = -5,3°$, das Benzoylderivat, $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, kristallisiert aus A. in Nadeln. — Das d-Bromkampfersulfonat des *neo-l-Menthylamins* wird aus verd. A. als knotenförmige M. vom F. 70—75° gewonnen; das d-Kampfersulfonat, Nadeln aus W., ist mäfsig l. in W., A., ll. in Chlf.; das Benzoylderivat, $C_{17}H_{25}ON$, kristallisiert aus A. in glänzenden Platten. — Das d-Bromkampfersulfonat des *Iso-l-menthylamins* kristallisiert aus verd. A. in Nadeln; das d-Kampfersulfonat kristallisiert aus W. in Nadeln und ist zl. in W.; das Benzoylderivat kristallisiert in feinen Nadeln. — Das Benzoylderivat des *Iso-neo-l-menthylamins* bildet dicke Büschel von kurzen, feinen Nadeln. — Die angeführten Drehungsbestst. wurden stets in der Weise ausgeführt, dafs 20 ccm Lsg. 0,5 g Substanz enthielten. (J. Chem. Soc. London **85**. 65—78. 31/1. Nottingham. University College.) HENLE.

Edouard Heckel und **Fr. Schlagdenhauffen**, *Über ein Kopalharz und ein neues Kino, von denen das erstere durch die Früchte, das letztere durch die Rinde von Dipterix odorata Willd. geliefert wird.* Vff. haben das rote Sekret, welches aus den im September in die Rinde u. den Bast der Dipterix odorata gemachten Einschnitten ausgetreten war, näher untersucht und gefunden, dafs dasselbe mit kaum einer Ausnahme den bekannten alten Kinoarten gleicht. Die Dipterix odorata enthält, abgesehen von den cumarinreichen Samen, zwei verschiedene Sekrete (Kopal und Kino), die ein grofses wirtschaftliches und wissenschaftliches Interesse beanspruchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 430—32. [15/2.*].) DÜSTERBEHN.

J. H. C. Winston, *Einwirkung von Alkoholen auf die Tetrazoniumchloride des Benzidins und des o-Tolidins.* Die vorliegende Abhandlung ist die Fortsetzung früherer auf Veranlassung von REMSEN ausgeführter Unterss. über die Einw. von AA. auf Diazoverbb. (vgl. Amer. Chem. J. **4**. 374; **8**. 243; **9**. 387; **11**. 319; **15**. 124. 301. 320. 379; **16**. 235; **19**. 163. 563. 831; **20**. 229. 298. 455). Sie betrifft die Einw. von Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol auf m-Ditolyl- u. auf Diphenyltetrazonium-

chlorid unter wechselnden Bedingungen. Die Rk. kann nach 2 Richtungen verlaufen, indem die Diazogruppen entweder durch H (I.) oder durch Alkoxygruppen (II.) ersetzt werden:

I. $C_{14}H_{14}N_4Cl_2 + 2RCH_2OH = C_{14}H_{14} + 2RCHO + 2N_2 + 2HCl$.
II. $C_{14}H_{14}N_4Cl_2 + 2RCH_2OH = C_{14}H_{12}(OCH_2R)_2 + 2N_2 + 2HCl$.

Vf. fand: Ditolyltetrazoniumchlorid gibt bei der Zers. mit Methylalkohol als einziges Prod. *Dimethoxy-m-ditolyl*, $C_{14}H_{12}(OCH_3)_2$, silberglänzende Blätter (aus A.), F. 145,5°, unl. in W.; wl. in k. A. und Ä.; ll. in h. A. Es tritt also nur die „Alkoxy"-Rk. ein. Bei der Einw. von Äthylalkohol findet sowohl die „Alkoxy-", wie die „Wasserstoff"-Rk. statt, u. es werden in annähernd gleichen Mengen *Diäthoxy-m-ditolyl* (F. 154°) und *m-Ditolyl* (Kp. 281°) gebildet, während beim Propylalkohol nur m-Ditolyl entsteht, also nur die „Wasserstoff"-Rk. eintritt. Die „Wasserstoff"-Rk. ist ebenfalls die einzig auftretende bei der Zers. der Tetrazoniumverb. mit methylalkoh. CH_3ONa, sowie bei der Einw. irgend eines der AA. bei Ggw. von NaOH und von Zinkstaub. — Bei der Zers. von Diphenyltetrazoniumchlorid mit Methylalkohol ist ebenfalls die „Alkoxy"-Rk. die bei weitem vorherrschende. Neben einer kleinen Menge Diphenyl wird hauptsächlich *Dimethoxydiphenyl*, $C_{12}H_8(OCH_3)_2$, gebildet. Perlmutterglänzende Platten (aus A.), F. 172° (scharf). Bei der Einw. von Äthyl- und Propylalkohol wird nur *Diphenyl*, das „Wasserstoff"-Prod., gebildet. Das gleiche ist der Fall bei Einw. von CH_3ONa in CH_3OH u. bei Einw. irgend eines der AA. bei Ggw. von NaOH oder Zinkstaub.

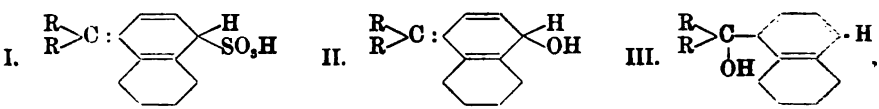
m-Ditolyltetrazoniumchlorid. B. In einen Brei aus frisch bereitetem o-Tolidinhydrochlorid (durch Ausfällen der wss. Lsg. mit konz. HCl) u. W. (3 Tle.) werden nitrose Dämpfe (aus As_2O_3 und HNO_3) eingeleitet, bis eine klare, strohgelbe Lsg. entstanden ist. Das Tolidinhydrochlorid wird allmählich zugesetzt. Aus der gelben Lsg. wird die Diazoverb. durch Eingießen in das dreifache Volumen 95%ig. A., der vorher in einer Kältemischung gekühlt worden ist, in Form gelber Flocken gefällt. — *Dihydroxy-m-ditolyl* (*o-Dibresol*) (vgl. Gerber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 749; und Hobbs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1065), lange, breite Nadeln (aus W.), F. 155° (scharf), entsteht in guter Ausbeute, wenn die Diazolsg. aus 10 g Tolidinhydrochlorid mit 1500 ccm W. u. einigen Tropfen H_2SO_4 15 Minuten lang gekocht wird. — Dimethoxy-m-ditolyl gibt bei der Einw. von konz. HNO_3 ein *Tetranitroderivat*, $C_{16}H_{14}O_{10}N_4$, Nadeln, F. 130,5°. *Tetranitrodiäthoxy-m-ditolyl*, $C_{18}H_{18}O_{10}N_4$, entsteht bei der Einw. von rauchender HNO_3 auf Diäthoxy-m-ditolyl. Rhomben oder Nadeln, F. 142°. — *m-Ditolyl* wurde durch Oxydation nach Schultz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 468) in i-Phtalsäure und in Diphenyldi-m-carbonsäure (F. 190,5°) und nach Perrier (Liebigs Ann. **114**. 484) in die Monocarbonsäure übergeführt.

Diphenyltetrazoniumchlorid wurde aus frisch gefälltem p-Benzidinhydrochlorid analog wie die Ditolylverb. dargestellt, doch müssen in diesem Falle bei der Diazotierung die nitrosen Dämpfe und die Paste aus Hydrochlorid und W. gekühlt und die nitrosen Dämpfe schnell eingeleitet werden. Fällt beim Eingießen der Diazolösung in das 6fache Volumen gut gekühlten A. in Form fast weißer Nadeln. Wird durch A. bei Zimmertemperatur schneller zers. als Ditolyltetrazoniumchlorid. — *Tetranitrodimethoxydiphenyl*, $C_{14}H_{10}O_2(NO_2)_4$, entsteht bei Einw. rauchender HNO_3 auf Dimethoxydiphenyl. Strohgelbe Nadeln, F. 244,6° (scharf). (Amer. Chem. J. **31**. 119—42. Febr. John Hopkins Univ.) Alexander.

George Tattersall, *Die Spaltung des d-l-Methylhydrindamins. Isomere Salze des d- und l-Methylhydrindamins mit d-Chlorkampfersulfosäure.* (Kurze Reff. nach

Proceedings Chem. Soc. s. S. 379. 380.) *d-Methylhydrindaminditartrat* ist mäfsig l. in A., W., unl. in Ä., schm. nach dem Trocknen unter geringer Zers. bei 153 bis 155° und hat in W. $[\alpha]_D = +32{,}4°$ (0,5376 g in 20 ccm). — *l-Methylhydrindaminditartrat* ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. und hat in W. $[\alpha]_D = -5{,}0°$ (0,7076 g in 20 ccm). (J. Chem. Soc. London **85**. 169—74. 31/1. Nottingham. University College.) HENLE.

S. F. Acree, *Über α-Naphtylmagnesiumbromid.* Wie der Vf. mit NEF (LIEBIGs Ann. **308**. 281. 291; C. **99**. II. 933; vgl. Amer. Chem. J. **29**. 588; C. **1903**. II. 195) nachgewiesen hat, reagieren Phenyl- und α-Naphtylnatrium leicht mit Ketonen, Estern und CO_2 unter B. von Carbinolen, Ketonen und SS.; auch das analoge α-Naphtylmagnesiumbromid ist gut für synthetische Zwecke verwendbar. — Die mit seiner Hilfe gewonnenen, die α-Naphtylgruppe enthaltenden Carbinole geben mit konz. H_2SO_4 äufserst intensive und charakteristische Färbungen. Hierbei handelt es sich nicht um die Oxydation des Carbinols zu einem chinonartigen Körper, denn die Lsgg. entfärben sich auf Zusatz von W. und scheiden das Carbinol quantitativ und unverändert wieder ab. — Die B. der gefärbten Prodd. ist mit KEHRMANN und WENTZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3815; C. **1902**. I. 44) so zu deuten, dafs primär chinonähnliche Sulfate (I.) entstehen; diese werden dann vom W. zu Verbb. des Typus II. hydrolysiert, welche sich alsbald in die Carbinole (III.) umlagern:



genau so wie die gefärbte, dem Ammoniumhydrat ähnliche Base des Kristallvioletts in Kristallviolettleukohydrat, d. h. Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol, übergeht. Die den α-Naphtylcarbinolen zu Grunde liegenden KW-stoffe färben sich nicht mit konz. H_2SO_4.

Zur Darst. von *α-Naphtylmagnesiumbromid*, $C_{10}H_7 \cdot MgBr$, löst man α-Bromnaphtalin in wenig Ä., fügt Magnesiumband hinzu und kocht nach dem Anätzen des Metalls mit etwas Jod oder besser Jodmethyl (SACHS und EHRLICH, S. 378); beim Abkühlen fällt dann das Prod. als kristallisierte M. aus, die bei 280° noch nicht schm., aber bei dieser Temperatur eine gefärbte Fl. abspaltet. — Mit CO_2 reagiert das α-Naphtylmagnesiumbromid nahezu quantitativ unter B. von *α-Naphtoesäure* (vgl. HOUBEN, S. 804); gleichzeitig entsteht etwas *Naphtalin*, jedoch anscheinend kein α-Dinaphtyl. — Aus $C_{10}H_7 \cdot MgBr$ u. Benzophenon in sd. Ä. wurde das *Diphenyl-α-naphtylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C \cdot OH$ (ACREE, l. c.), als weifser Nd. erhalten; das aus Lg. umkristallisierte Prod. schm. bei 134—135°, färbte sich mit konz. H_2SO_4 oder Eg. + HCl intensiv grünlichblau und liefs sich mit Sn + HCl (vgl. das nachstehende Ref.) zum *Diphenyl-α-naphtylmethan*, $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)CH$, vom F. 150° reduzieren. — Mit Benzoylchlorid wurde aus dem α-Naphtylmagnesiumbromid eine halbfeste M. erhalten, deren bei 370—390° sd. Hauptteil aus *Phenyl-α-naphtylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ (F. 73—75°), bestand. — Mit Benzaldehyd bildete sich analog bei 86° schm. *Phenyl-α-naphtylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot OH$, u. auch mit Acetophenon, Aceton, Acetaldehyd und Benzoin trat die erwartete Umsetzung ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 625—28. 20/2. [6/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

S. F. Acree, *Über die Reduktion des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen.* ULLMANN u. BORSUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2878; C. **1902**. II. 1115) haben bei der Einw. von Zink, bezw. $SnCl_2$ +

HCl auf Triphenylcarbinol und Triphenylchlormethan ausschliefslich Hexaphenyläthan erhalten. Nach GOMBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 376; C. **1903**. I. 715) geht das Carbinol hierbei zunächst in Triphenylchlormethan über; aus letzterem bildet sich dann Triphenylmethyl, das sich alsbald zu $(C_6H_5)_3C\cdot C(C_6H_5)_3$ polymerisiert. — Nach Beobachtungen des Vfs. lassen sich die betreffenden tertiären Carbinole wie auch das Triphenylbrommethan glatt in die zugehörigen Methanderivate umwandeln, wenn man sie in sd. A. mit Zinnschwamm unter langsamem Zutropfen der berechneten Menge Salzsäure reduziert. — Zur *Darstellung von Triphenylmethan aus Triphenylcarbinol* löst man 1,5 g des letzteren in 40 ccm A., fügt 15 g Zinn hinzu und tropft die S. allmählich ein; nach 4-stünd. Kochen hatten sich 7,2 g KW-stoff u. kleine Mengen eines bei ca. 225° schm. Prod., wohl Hexaphenyläthan, gebildet. — Aus 2 g *Triphenylbrommethan* wurden analog 1,45 g $(C_6H_5)_3CH$ gewonnen. — Auch beim *Diphenyl-α-naphtylcarbinol* (vgl. das voranstehende Ref.) erreichte die Ausbeute an *Diphenyl-α-naphtylmethan* nahezu den theoretischen Betrag. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 616—17. 20/2. [30/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Hans Th. Bucherer, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.* Die hierbei erzielten Ergebnisse lassen sich in die folgenden drei Hauptsätze zusammenfassen: 1. Durch wss. Bisulfitlsgg. werden aromatische Aminoverbb. unter Abspaltung von NH_3 in neue, bisher unbekannte Substanzen übergeführt, die durch Behandlung mit verseifend wirkenden Mitteln (besonders Alkalien) in schweflige S. und die den Aminoverbb. entsprechenden aromatischen Hydroxylverbb. gespalten werden und somit als Schwefligsäureester der letzteren anzusehen sind:

$$R\cdot NH_2 + 2NaSO_3H \longrightarrow R\cdot O\cdot SO_2H + Na_2SO_3 + NH_3.$$

2. Durch wss. Bisulfitlsgg. werden aromatische Hydroxylverbb. zu den soeben erwähnten Schwefligsäureestern esterifiziert:

$$R\cdot OH + 2NaSO_3H \longrightarrow R\cdot O\cdot SO_2H + Na_2SO_3 + H_2O.$$

3. Durch wss. Ammoniumsulfitlsgg. in Ggw. von NH_3 werden aromatische Hydroxylverbb. in die entsprechenden Aminoverbb. übergeführt, ein Vorgang, der durch eine vorhergehende B. von Schwefligsäureestern als vermittelt anzusehen ist, und zwar nach folgendem Schema:

$$\text{Aminoverbindungen} \underset{+\text{ b) Ammoniak}}{\overset{+\text{ a) Bisulfit}}{\rightleftharpoons}} \text{Ester} \underset{+\text{ a) Bisulfit}}{\overset{+\text{ b) Alkali}}{\rightleftharpoons}} \text{Hydroxylverbindungen}$$

$$R\cdot OH + (NH_4)_2SO_3 + NH_3 \longrightarrow R\cdot NH_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O.$$

Nach den Beobachtungen von ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 405; C. **98**. I. 826) war es nicht auffallend, dafs die schwefligsauren Salze auf aliphatische Amino- und Hydroxylverbb. nicht nach obiger Gleichung reagieren. Auch den Benzolderivaten gegenüber ist die Reaktionsfähigkeit der Sulfite erheblich herabgesetzt, und es scheint ein gewisser Zusammenhang zu bestehen zwischen der wachsenden Reaktionsfähigkeit der schwefligen S., bezw. der Sulfite gegenüber den Alkyl-, Phenyl- und Naphtylverbb. u. der zunehmenden Beständigkeit, bezw. Existenzfähigkeit der zugehörigen Schwefligsäureester. Die Stellung der Sulfogruppen in den Sulfosäurederivaten ist bei den Sulfitrkk. von grofsem Einfluſs und zwar in gewissen Fällen hemmend, in anderen förderlich. Vf. hat festgestellt, dafs diejenigen Radikale, denen eine grofse Reaktionsfähigkeit, z. B. bezüglich der Abspaltung von NH_3, zukommt, die gleiche Eigenschaft auch im anderen Sinne, bei der Addition von NH_3 oder bei B. von Schwefligsäureestern zeigen. So ist beispielsweise bei den Sulfitrkk. die p-Stellung einer Sulfogruppe förderlich,

hinderlich dagegen die m-Stellung bei α- und wahrscheinlich auch β-Derivaten, sowie die o-Stellung bei α-Derivaten. Infolge dieser Gesetzmäßigkeiten ist es möglich, die Sulfite auch als Hilfsmittel zur Aufklärung der Konstitution unbekannter oder zur Trennung verschiedener Naphtalinderivate zu benutzen. — In zwei besonderen Kapiteln bespricht Vf. die Grenzen der Sulfitrkk. und gewisse Nebenrkk., auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann.

Experimenteller Teil. Die Beispiele sind vom Vf. so gewählt, daß durch jedes derselben eine gewisse Gruppe von Verbb. vertreten wird, die sich, in entsprechender Weise behandelt, den Sulfiten gegenüber analog so verhalten wie die betreffenden Typen. Als „Bisulfit" verwendet man zweckmäßig eine wss. Natriumbisulfitlsg. vom spez. Gew. 1,38 = 40° Bé., deren Gehalt an $NaHSO_3$ ca. 40% beträgt. Eine konz. ca. 40%ig. „Ammoniumsulfitlsg." bereitet man sich durch Einleiten von SO_2 in 15%ig. NH_3-Lsg. bis zur neutralen Rk. Die Identifizierung der einzelnen Reaktionsprodd. erfolgte in üblicher Weise durch Farbstoffbildung, Diazotierungsprobe etc., und durch Vergleich mit den zu erwartenden wohl bekannten Verbindungen.

A. Einw. von Bisulfiten auf Aminoverbb. 1. Erhitzt man eine Mischung von 100 g 1,4,8-naphtylamindisulfosaures Natrium, 800 g Bisulfitlsg. (von 40° Bé.) und 400 ccm W. so lange auf dem Dampfbad, bis Naphtylamindisulfosäure sich höchstens nur noch in Spuren nachweisen läßt, so kann man durch „saure" Aufarbeitung des Reaktionsprod., d. h. durch einen geringen Überschuß von HCl oder verd. H_2SO_4 u. Wegkochen der schwefligen S. den *1,4,8-Naphtoldisulfosäureschwefligsäureester* erhalten. Die Lsg. enthält gleichzeitig noch freie Naphtoldisulfosäure, die — da beide Substanzen in W. ll. sind — durch Kombination mit einer Diazoverb. in essigsaurer Lsg. in einen schwer löslichen Farbstoff überzuführen ist. Der Schwefligsäureester kann durch Behandeln mit Alkalien in *1,4,8-Naphtoldisulfosäure* übergeführt, andererseits durch Einw. von NH_3 in *1,4,8-Naphtylamindisulfosäure* zurückverwandelt werden. — Bei „alkalischer" Aufarbeitung wird das Reaktionsprod. mit NaOH versetzt und aufgekocht, wobei unter NH_3-Entw. die Spaltung des Schwefligsäureesters rasch erfolgt. Durch Eingießen der alkal. Lsg. in HCl und nach Entfernung der schwefligen S. durch Erhitzen erhält man die weißen Kristalle der *1,4,8-Naphtoldisulfosäure*.

2. 100 g 2,5,7-Aminonaphtolsulfosäure werden mit 1200 g Bisulfitlsg. u. 500 ccm W. längere Zeit am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsprod. je nach dem zu verfolgenden Zwecke „sauer" oder „alkalisch" aufgearbeitet. Die nebenbei in geringer Menge entstehende *Dioxydinaphtylaminodisulfosäure* (II.) läßt sich bei etwaigem „Vorfällen" der freien 2,5,7-Dioxysäure mittels Diazoverbb. leicht entfernen. Der *2,5,7-Dioxynaphtalinsulfosäureschwefligsäureester* (I.) ist ll. in W. und kann durch

I.

II.

Erhitzen mit NH_3 in die *2,5,7-Aminonaphtolsulfosäure* zurückverwandelt werden. Die aus ihm durch alkal. Spaltung erhältliche *2,5,7-Dioxysäure* (ll. in W.) ist wahrscheinlich identisch mit einer aus 1,3,6-Naphtalintrisulfosäure entstehenden Dioxynaphtalinsulfosäure (vgl. DRP. 63015). — 3. Die Umkochung eines Gemisches von 100 g *1,5-Naphtylendiamin*, 1000 g Bisulfitlsg. u. 500 ccm W. erfolgt durch längeres Erhitzen am Rückflußkühler. Der beim „sauren" Aufarbeiten als Hauptprod. entstehende *1,5-Aminonaphtolschwefligsäureester* (diazotierbar) kann durch fraktionierte Fällung mit Kochsalz von dem nebenbei gebildeten *1,5-Dioxynaphtalinschwefligsäureester* getrennt werden. Die außerdem noch vorhandenen Nebenprodd. (freies *1,5-Aminonaphtol* und *1,5-Dioxynaphtalin*) lassen sich aus essigsaurer Lsg. durch Ausäthern oder durch „Vorfällen" mittels einer Diazoverb. beseitigen. — Das bei

„alkalischer" Aufarbeitung neben 1,5-Dioxynaphtalin resultierende 1,5-Aminonaphtol kann durch verd. HCl vom ersteren getrennt werden. — 4. Zur Umkochung von 100 g m-Phenylendiamin mit 800 g Bisulfitlsg. genügt die Temperatur des Dampfbades; in welcher Richtung hierbei die Rk. verläuft, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch ist es wahrscheinlich, daſs gleichzeitig eine Sulfierung des Benzolkernes stattfindet.

B. Einwirkung von Bisulfiten auf Hydroxylverbb. 5. Erhitzt man eine Mischung von 100 g 1,4-naphtolsulfosaurem Natrium mit 1000 g Bisulfitlsg., so bildet sich der entsprechende Schwefligsäureester (leicht zers. beim Eindampfen), der von nicht esterifizierter *Naphtolsulfosäure* durch seine Kombinationsunfähigkeit zu trennen ist (vgl. unter 1.). — 6. 1,8,5-Aminonaphtolsulfosäure läſst sich durch Erhitzen mit 800 g Bisulfitlsg. und 200 ccm W. schnell und glatt verestern, und beim „sauren" Aufarbeiten des Reaktionsprod. resultiert ein in W. sll. *Ester* (vgl. nebensteh. Formel), während durch Alkalien die ursprüngliche *1,8,5-Aminonaphtolsulfosäure* wiedergewonnen wird. In den Mutterlaugen finden sich geringe Mengen der entsprechenden *1,8,4-(= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure*, was auf eine mit Abspaltung von NH_3 und B. eines *1,8,4-(= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäureschwefligsäureesters* verbundene Nebenrk. schlieſsen läſst. — 7. In analoger Weise gestaltet sich ein Vers. mit 100 g Dioxynaphtalin u. 1000 g Bisulfitlsg. Nach dem „sauren" Aufarbeiten kann durch vorsichtiges Eindampfen und Aussalzen der ziemlich beständige *Ester* in fester Form erhalten werden. Er kombiniert, im Gegensatz zum freien 1,8-Dioxynaphtalin, nur sehr langsam mit Diazoverbb. und liefert dabei im Ton abweichende Farbstoffe. Durch Einw. von Alkalien wird er unter Abspaltung von schwefliger S. und B. von *1,8-Dioxynaphtalin* zers. — 8. Erhitzt man 100 g Resorcin mit 1000 g Bisulfitlsg. auf dem Dampfbade, so erhält man beim „sauren" Aufarbeiten des Reaktionsprod. einen in W. sll. *Schwefligsäureester*, der jedoch nicht mit einem Körper der Formel $HO—C_6H_4·O·SO_3H$ identisch sein dürfte, da er beim Spalten mit Alkalien nicht Resorcin zurückliefert, sondern hauptsächlich eine in Wasser ll. Verb., die infolge ihrer Unlöslichkeit in Ä. auf eine Sulfosäure schlieſsen läſst.

(5) $HO_3S—C_{10}H_5<^{NH(1)}_{O·SO_2·H(8)}$

C. Einw. von Ammoniumsulfit und NH_3 auf Hydroxylverbb. 9. 100 g β-Naphtol werden mit 150 ccm 40%ig. wss. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. und 20%ig. wss. NH_3-Lsg. in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven auf 100—150° erhitzt u. nach beendeter Amidierung das entstandene *β-Naphtylamin* von der Mutterlauge getrennt. Beigemengtes β-Naphtol entfernt man mittels h. verd. NaOH, die geringen Mengen β-Dinaphtylamin durch Lösen des rohen Naphtolamins in verd. HCl. — 10. Erhitzt man 100 g 2,7-Aminonaphtol mit 200 ccm $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. und 150 ccm NH_3 in analoger Weise am besten auf 130—140°, so erhält man *2,7-Naphtylendiamin* in Form glänzender Kristallblättchen, die durch verd. NaOH von etwa vorhandenem 2,7-Aminonaphtol befreit werden können. — 11. Gieſst man das durch Erhitzen eines Gemisches von 100 g 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure, 200 ccm $(NH_4)_2SO_3$-Lsg., 150 ccm NH_3-Lsg. und 250 ccm H_2O im Druckgefäſs auf 150° erhaltene Reaktionsprodukt in überschüssige verd. HCl, so scheidet sich die unter dem Namen „γ-Säure" bekannte *2,8,6-Aminonaphtolsulfosäure* aus. Demzufolge hat nur Ersatz einer Hydroxyl- durch die Aminogruppe, und zwar der in 2-Stellung befindlichen, stattgefunden, während die in 8-Stellung befindliche Hydroxylgruppe trotz des überschüssigen NH_3 durch die m-ständige Sulfogruppe in 6-Stellung geschützt geblieben ist. — 12. Werden 100 g Resorcin, 250 ccm $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. und 250 ccm NH_3-Lsg. im Autoklaven auf 125—140° erhitzt, so bildet sich in der Hauptsache *m-Phenylendiamin*, das aus alkal. Lsg. mittels Ä. gewonnen wird. Ähnliche Nebenrkk. wie bei Einw. von Bisulfit auf Resorcin finden

anscheinend nicht statt. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 49—91. 28/1. Dresden. Lab. für Farbenchemie u. Färbereitechn. d. techn. Hochschule.) VOLLAND.

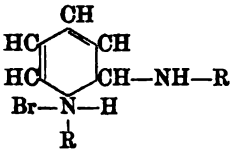
A. Haller und **A. Guyot**, *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anthrachinon. Symmetrisches γ-Dihydroxyl-γ-diphenylhydroanthracen.* Vff. stellten das γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracen, $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)(OH)C<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_6H_5)$, nach dem Verf. von GRIGNARD dar, indem sie eine Suspension von 104 g Anthrachinon in 600 ccm Ä. auf eine Lsg. von 24 g Mg und 165 g Brombenzol in 400 ccm Ä. einwirken ließen u. das Reaktionsprod. mit salzsäurehaltigem W. zers. Ausbeute 10%. Lange, farblose Nadeln (aus Holzgeist), die Kristallalkohol enthalten und sehr rasch zu einem weißen Pulver, F. 242°, swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, verwittern. Die Verb. löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv indigoblauer Farbe, die in der Kälte beständig ist, in der Hitze aber rasch in Orangegelb umschlägt. Die Lsgg. in Eg. und anderen Lösungsmitteln besitzen eine violette Fluoreszenz; auf Zusatz eines Tropfens HCl zu einer Eg.-Lsg. scheiden sich sofort Blättchen einer anscheinend chlorhaltigen Verb. von niedrigerem F. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 327—29. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

W. König, *Über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen.* Vf. hat bereits in einer früheren Abhandlung (vgl. S. 639) erwähnt, daß bei einem Vers., die Cyangruppe mittels Bromcyan u. Pyridin in Anthranilsäure einzuführen, ein roter Farbstoff sich bildete. Weitere Versuche bei Ersatz der Anthranilsäure durch andere Amine führten zu einer neuen Klasse von Farbstoffen. Die B. der letzteren verläuft in zwei Phasen: 1. B. des Additionsprod. aus Pyridin und Bromcyan. 2. Umsetzung desselben mit den Aminen u. zwar nach folgender Gleichung: $C_5H_5N(CN)(Br) + 2\,NH_2C_6H_5 = C_{17}H_{17}N_3Br + CN\cdot NH_2$. Die Farbstoffe entstehen aus 2 Mol. Amin u. je 1 Mol. Pyridin und Bromcyan meist sofort in vorzüglicher Ausbeute u. lassen sich leicht reinigen. Bei Verwendung von Aminen mit sauren, salzbildenden Gruppen — Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppen — bedient man sich zweckmäßig der Alkalisalze. An Stelle der freien Amin- und Pyridinbasen können auch deren Salze verwendet werden, wobei man die Rk. mittels eines säurebindenden Mittels begünstigt. Die Darst. des Halogencyans läßt sich in einfacher Weise mit seiner Weiterverarbeitung auf die Farbstoffe verbinden, indem man sogleich seine nach Angaben von SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1823; C. **96**. II. 480) und HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2471; C. **95**. II. 1043) hergestellten, wss. Lsgg. verwendet. Die neuen Farbstoffe variieren von gelb über orange und rot bis violett und zeigen, auf Seide gefärbt, größtenteils schöne Fluoreszenz. Alkoh. Lsgg. derselben mit alkoh. NH_3 versetzt, geben nach Zusatz von H_2O die entsprechenden Azoniumbasen, die mit SS. die verschiedenartigsten Pyridoniumsalze bilden (Sulfate, Nitrate, Chloride, Acetate etc.). Gibt man zu den alkoh. Lsgg. der Farbstoffe Jodjodwasserstoffsäure, so entstehen kristallinische, dunkel gefärbte Ndd., die jedenfalls Perjodide der betreffenden Pyridoniumbasen sind. Konz. H_2SO_4 löst die meisten der neuen Körper nahezu farblos.

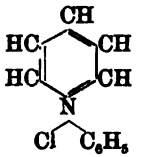
1. Fügt man zu einer äth. Lsg. von Anilin und Pyridin unter Wasserkühlung eine äth. Bromcyanlsg., so bildet sich momentan der Farbstoff *α-Anilidophenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{17}H_{17}N_3Br$, violettrote Nadeln, die beim Stehen im überschüssigen Lösungsmittel (Eg.) sich in rubinrote, im reflektierten Lichte stahlblaue Würfel umlagern. Aus der äth. Mutterlauge kristallisieren noch geringe Mengen des Farbstoffs in Form blutroter, goldglänzender Nadeln, die wahrscheinlich stereoisomer sind; F. beider 162°; ll. in h. A. und Eg., wl. in W. u. Ä. Er färbt Seide im alkoh., schwach sauren Bade orangefarben an mit grüngelber Fluoreszenz. — Vers. zur Ermittlung der Konstitution dieses Farbstoffs sind noch nicht beendet,

doch hält Vf. Strukturformel I. für die gesamte Klasse der Farbstoffe als die wahrscheinlichere, so daſs die Verbb. als α-Alphylaminoderivate von Alphyldihydropyridoniumsalzen erscheinen. Erhitzt man obigen Farbstoff im geschlossenen Rohre mit konz. HCl auf 160°, so ließ sich neben Anilin das bisher unbekannte *Phenylpyridoniumchlorid* (II.) isolieren, das sich den von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2316. 2967) dargestellten Alphylphenazoniumsalzen analog verhält: Ferri-

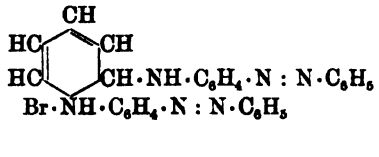
I.



II.



III.



salz, gelbe Kristallblätter, F. 158°; sll. in W. und h. Eg., wl. in k. A. — Platinsalz, gelbe Nadeln, Zers. bei 206°, wl. in W. — Goldsalz, $(C_5H_5N \cdot C_6H_5)AuCl_4$, gelbe, mkr. Nädelchen, F. 182°. — Chromat, orangefarbene Blättchen, F. 123°. — Hg-Salz, weiſse, irisierende Blättchen. — Ferrocyanwasserstoffsaures Salz, kristallinischer, hellgelber Nd. — Fügt man 6 Atome Br zu einer Eisessiglsg. des Farbstoffs, so resultiert neben Tribromanilin *Phenylpyridoniumbromid*, das mit $FeCl_3$ ein Ferrisalz, $C_{11}H_{10} \cdot NBr \cdot FeCl_3$ (bernsteingelbe Blättchen, F. 123°, sll. in W. und Eg., wl. in k. A.) bildet. — Erhitzt man den Anilinfarbstoff längere Zeit auf 190—200°, so spaltet sich Anilin ab. Das gleichzeitig auftretende Pyridin dürfte von einer weiteren Zers. des intermediär entstandenen Phenylpyridoniumbromids herrühren.

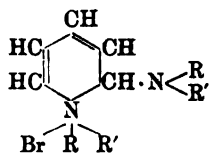
2. In ganz analoger Weise entsteht aus m-Xylidin, Pyridin und Bromcyan *α-2,4-Dimethylphenylaminodimethyldihydropyridoniumbromid*, $C_{21}H_{25}N_2Br$, rote Nadeln, F. 153°, ll. in h. A. und Eg.; wl. in W. und Ä., färbt Seide orange. — 3. Aus ψ-Cumidin bildet sich *α-1,3,4-Trimethylphenylaminotrimethylphenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{23}H_{29}N_2Br$, rote Nadeln, F. 158°, analoge Löslichkeitsverhältnisse; färbt Seide leuchtend orange. — 4. Versetzt man eine h. absol. alkoh. Lsg. von β-Naphtylamin und der äquivalenten Menge Pyridin mit einer Eg.-Lsg. von Bromcyan, so kristallisiert beim Erkalten *α-β-Naphtylamino-β-naphtyldihydropyridoniumbromid*, $C_{25}H_{21}N_2Br$ aus; blaugrüne Nadeln, bezw. rote Prismen (aus Eg.), F. 182°; ll. in h. A. u. Eg., wl. in W.; färbt tierische Faser im alkoh. Bade rosenrot an mit gelbroter Fluoreszenz. Bei der Spaltung dieses Farbstoffs durch längeres Erhitzen mit konz. HCl im Einschmelzrohre auf 160—170° bildet sich neben β-Naphtylamin eine aus Blättchen bestehende Kristallmasse, die mit $FeCl_3$ das Ferrisalz des *β-Naphtylpyridoniumchlorids* liefert; braunrote, lanzettförmige Blättchen, F. 130°. — Platinsalz, mkr. gelbe Nadeln, F. 194° u. Zers. — Goldsalz, gelber, krist. Nd., F. 203°. — Konz. β-Naphtylpyridoniumchloridlsg. gibt mit KJ-Lsg. *β-Naphtylpyridoniumjodid* $C_5H_5N<^{J}_{C_{10}H_7}$; farblose Nädelchen, F. 201°, ll. in A. und h. W., wl. in k. W., fast unl. in Ä. — 5. In analoger Weise entsteht aus α-Naphtylamin der Farbstoff *α-α-Naphtylamino-α-naphtyldihydropyridoniumbromid*; metallisch grün glänzende Prismen, F. 158°; färbt gleichfalls rosa. Die Spaltung ergibt einerseits α-Naphtylaminochlorhydrat, andererseits *α-Naphtylpyridoniumchlorid*, das in Form des Eisensalzes (gelbe Blättchen, F. 119—120°) isoliert wurde. — $PtCl_4$- u. $AuCl_3$-Salz, hellgelbe, krist. Ndd.; Pikrat, citronengelbe, feine Nädelchen, F. 192—193° (Sinterung bei 175°).

6. Die Darst. des *α-p-Äthoxyphenylamino-p-äthoxyphenyldihydropyridoniumbromids* aus p-Phenetidin geschieht wie bei dem Anilinfarbstoff; violettschwarze Nadeln oder blauviolette Prismen, F. 143°; ll. in A. und Eg., wl. in W. und Ä., färbt schön rosa. — 7. *α-p-Oxyphenylamino-p-oxyphenyldihydropyridonium-*

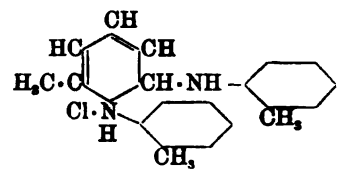
chlorid, $C_{21}H_{25}O_2N_2Br$, entsteht mittels p-Aminophenol; stahlblaue Prismen, F. 181°; l. in A. u. Eg., swl. in W.; l. in wss. Alkalien mit gelbroter Farbe, auf Zusatz von Eg. tiefrot; färbt rosenrot, aber zersetzt sich beim längeren Kochen mit W. — 8. Setzt man einer wss. Lsg. von Sulfanilsäure, Natriumhydrat und Pyridin unter Kühlung eine wss. BrCN-Lsg. hinzu, so bildet sich das kristallwasserhaltige Na-Salz des *α-p-Sulfosäurephenylamino-o-phenyldihydropyridonium-p-sulfosäurebetains*, $C_{17}H_{15}O_6N_3S_2Na$, hellrote, goldglänzende Nadeln; kristallwasserfreies Prod. (durch Trocknen bei ca. 140°) schwarzviolett; wl. in k., leichter in h. W.; ll. in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die freie Farbstoffsäure als karmoisinroter, amorpher Nd. — 9. Gibt man zu einer absol. alkoh. Lsg. von Aminoazobenzal u. Pyridin eine Eg.-Lsg. von Bromcyan hinzu, so scheidet sich *α-Benzolasophenylaminobenzolasophenyldihydropyridoniumbromid* (III.) aus, das zwei kristallographisch verschiedene — vielleicht stereoisomere — Modifikationen bildet; mkr., blaugrüne Nadeln oder bronzeglänzende Blättchen, F. 159°; l. in Eg. u. A. mit tief violettroter Farbe, diese Lsg. färbt Seide heliotropfarben.

Vf. hat festgestellt, daſs die Pyridin-Bromcyanrk. auch auf sekundäre aromatische Amine anwendbar ist. Auf Grund der ebenfalls beobachteten Abspaltung von Cyanamid kommt den Körpern wahrscheinlich Struktur IV. zu. Versetzt man eine äth. Lsg. von Monomethylanilin und Pyridin mit äth. Bromcyanlsg., so bildet sich *α-Methylphenylaminomethylphenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{19}H_{21}N_2Br$, rote Nadeln, die bei 139° zu einer karminroten, im reflektierten Licht stahlblauen Fl. schmelzen. Die Verb. ist wl. in k., sll. in h. W., ll. in A. und Eg., wl. in Ä., färbt tierische Faser goldgelb mit hellgrüner Fluoreszenz, ist unbeständig gegen sd. W. — Vf., der noch eine groſse Anzahl aromatischer, primärer und sekundärer Amine der Benzol-, Naphtalin-, Aminoazo- u. Benzidinreihe dieser Rk. unterworfen hat, erwähnt zum Schluſs, daſs auch gewisse Substitutionsprodd. des Pyridins, z. B. die Pikoline und an Stelle von Bromcyan Chlorcyan verwendet werden können. Toluidin, *α*-Pikolin und Chlorcyan in äth. Lsg. geben *α-o-Tolylamino-o-tolyldihydro-α'-methylpyridoniumchlorid* (V.), rubinrote Nadeln (aus Eg.) oder scharlachrote,

IV.



V.



goldglänzende quadratische Blättchen, F. beider 143°. Die in Blättchen kristallisierende, wahrscheinlich stereoisomere Modifikation ist die labile, da sie sich schon nach kurzem Stehen in die roten Nadeln umlagert. Der Farbstoff (l. in A.) färbt Seide leuchtend orange an.

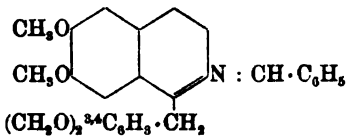
Mit Rücksicht, daſs VON BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1440; C. **1900**. II. 950) nähere Unterss. über die Einw. von Bromcyan auf cyklische tertiäre Amine sich vorbehalten hat, wurde die Einw. von Bromcyan auf Pyridin nur so weit studiert, als es für die Konstitutionsermittlung der neuen Farbstoffe unbedingt nötig erschien. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 105—37. Dresden. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) VOLLAND.

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Die Konstitution des Epinephrins.* Der von ABEL u. CRAWFORD *„Epinephrin"* (vgl. S. 677), von TAKAMINE *„Adrenalin"* und von v. FÜRTH *„Suprarenin"* genannten aktiven Substanz des *Nebennierenextrakts* kommt, wie sorgfältig ausgeführte Analysen und Molekulargewichtsbestst. ergaben, die zuerst von ALDRICH angegebene Formel $C_9H_{13}O_3N$ zu; in verd. essig-

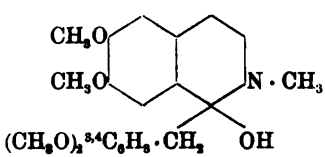
saurer Lsg. zeigt die Verb. $[\alpha]_D = -32{,}6°$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Epinephrin Methylamin, Oxalsäure u. Ameisensäure; beim Schm. mit KOH werden geringe Mengen einer kristallinischen Substanz gebildet, welche mit $FeCl_3$ die Protokatechusäurerk. gibt. Methyliert man Epinephrin mittels CH_3J u. Na-Methylat und unterwirft das Reaktionsprod. der Oxydation mit $KMnO_4$, so resultieren Trimethylamin und Veratrumsäure. Die Formel $C_6H_3(OH)_2^{3,4}\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ dürfte als wahrscheinlichste Konstitutionsformel des Epinephrins zu betrachten sein. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 18. 13/2. [4/2.*].) HENLE.

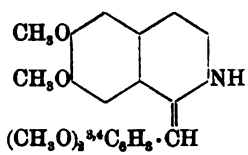
H. Decker und **Oskar Klauser**, *Über Papaveriniumbasen*. Die aus den Papaverinhalogenalkylaten erhältlichen Basen waren in ihrer Struktur und Zus. bisher nicht aufgeklärt. STRANSKY (Monatshefte f. Chemie **9**. 751; C. **88**. 1466) nahm an, daſs hier wirkliche Ammoniumbasen (I.), bezw. durch Abspaltung von $1H_2O$ aus

I.

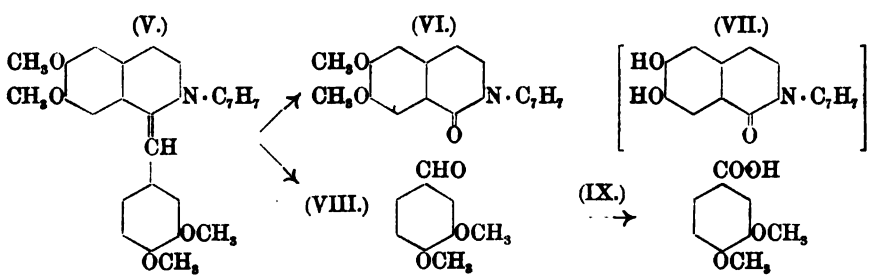
II. 

2 Mol. Base entstandene Anhydride vorlägen, während CLAUS und KASSNER (J. f. pr. Chem. [2] **56**. 321; C. **98**. I. 255) die Verbb. als „*Alkylidenpapaverine*" (II.) auffaſsten. — Auf Grund der bekannten Studien DECKERs über die cyklischen Ammoniumbasen stand jedoch zu erwarten, daſs sich zuerst wahre quartäre Ammoniumhydroxyde bilden, die dann in die ätherl., gut charakterisierbaren Oxydihydro-(Carbinol-)basen (III.) übergehen würden. Da hier tertiäre und nicht wie bei den gewöhnlichen Isochinolinabkömmlingen mit freier α-Stellung sekundäre Carbinole vorliegen muſsten, war eine Oxydation der Verbb. III. zu Isochinolonen aus-

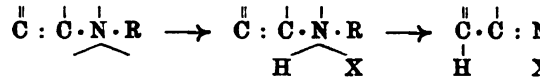
III. 

IV. 

geschlossen. — Verss. mit Papaverinbenzylchlorid und -jodmethylat bewiesen nun, daſs die ätherl. Umwandlungsprodd. dieser Halogenalkylate keine Carbinolbasen sind, sondern, der CLAUSschen Angabe entsprechend, $1H_2O$ weniger enthalten; die Konstitution der als monomolekular erkannten Derivate wird jedoch nicht durch Formel II. wiedergegeben, sondern es liegen *N-Alkylderivate des* (hypothetischen) *Isopapaverins* (IV.) vor, entstanden durch Austritt des Carbinolhydroxyls mit einem H-Atom der benachbarten Methylengruppe. — Die neue Formel lieſs sich durch Oxydation des *N*-Benzylisopapaverins (V.) als richtig erweisen, wobei folgende Prodd. nachweisbar sind:



Die Rückbildung der normalen quartären Papaveriniumsalze aus den Alkylisopapaverinen und SS. ist dann wie folgt zu deuten:



d. h. die doppelte Bindung zwischen den beiden C-Atomen und die additiven Valenzen des 3-wertigen N verhalten sich wie ein konjugiertes System von Restvalenzen. — Die schon von CLAUS gemachte Beobachtung, daſs die gelben Alkylisopapaverine in W. zu den stark alkal., farblosen Alkylpapaverinhydroxyden l. sind, während diese Lagg. beim Einengen wiederum die Isopapaverinbasen abscheiden, erklärt sich durch Umkehrbarkeit der Rk. I. ⟶ V. und stellt eine neue Bildungsreaktion quartärer Ammoniumhydroxyde dar. — In ähnlicher Weise sind auch die Umwandlungen der Indoliniumbasen (BRUNNER, Monatshefte f. Chemie **21**. 156; C. **1900**. I. 912) zu erklären; es scheint sich demnach hier um eine allgemeine Rk. der α-alkylierten Cyklammoniumbasen zu handeln.

Zur Darst. des *Papaverinjodmethylats* ist nur 6-stdg. Erwärmen der Komponenten auf 100° erforderlich; die Ausbeute an aus W. umkristallisiertem Prod. beträgt 80% der Theorie. Die 0,6%ige wss. Lsg. des Jodmethylats gibt schon nach Zusatz weniger Tropfen NaOH an Bzl. gelbes *N-Methylisopapaverin*, $C_{21}H_{23}O_4N$, ab; hat die Konzentration der Lauge 15—18% erreicht, so entsteht ein Nd., der noch unverändertes Jodmethylat, vielleicht auch etwas Carbinolbase, enthält und durch Lösen in W. und nochmaliges Fällen mit 30%ig. NaOH gereinigt werden muſs. Gelbe, durchsichtige, nach JERSCHOFF monokline Kristalle aus absol. A.; schm., rasch erhitzt, bei 129—131°; ll. in 96%ig. A.; zerflieſst an der Luft unter Aufnahme von W. und CO_2; die wss. Lsg. ist farblos und reagiert stark alkalisch; auf Zusatz von NaOH, sowie beim Einengen fällt aus ihr die gelbe Isobase wieder aus; SS. regenerieren quantitativ die Methylpapaverinsalze. — Pikrat des *N*-Methylisopapaverins, $C_{27}H_{26}O_{11}N_4$; identisch mit dem aus dem Jodmethylat erhältlichen *N*-Methylpapaveriniumpikrat; Wärzchen aus A.; F. 129—130°. — Das *N-Äthylisopapaverin*, gelbe, bei 101° schm. Prismen, ist noch unbeständiger und luftempfindlicher als das Methylderivat. — Pikrat, $C_{28}H_{28}O_{11}N_4$. Dicke Nädelchen aus A.; F. 154—155°. — Selbst schon mit wenig W. bildet das Äthylisopapaverin eine farblose, kaustische Lsg. des Äthylpapaveriniumhydroxyds, auch aus der Bzl.-Lsg. läſst sich mit W. die Ammoniumbase ausschütteln; quantitative titrimetrische Verss. über die Verteilung der Basen zwischen Bzl. und W. zeigten, daſs in verd. wss. Lagg. das Verhältnis der Konzentrationen sehr zu Gunsten des W. wächst; dementsprechend verschieben fixe Alkalien, welche die Ionen- und Hydratbildung in der wss. Lsg. zurückdrängen, den Quotienten in umgekehrter Richtung. — Schon $2^1/_2$%ige NaOH fällt aus den Lagg. des Papaverinchlorbenzylats das *N-Benzylisopapaverin* (V.) kristallinisch aus. Goldgelbe Schüppchen aus A.; F. 139—140°; bildet mit W. sehr langsam das Ammoniumhydroxyd zurück, das nur in stark verd. Lagg. beständig ist. — Mit wachsendem Mol. der *N*-Substituenten scheint sich mithin das Gleichgewicht zu Gunsten der Isoformen zu verschieben; dem entspricht es, daſs in wss. Lsg. Methylisopapaverin auch mit Phenolphtaleïn, Benzylisopapaverin dagegen nur noch mit Lakmus alkal. Rk. anzeigt. — Pikrat, $C_{33}H_{30}O_{11}N_4$. Gelbe Nädelchen aus viel A.; F. 192°. — Das *N*-Benzylisopapaverin zeigt die Erscheinung der Autoxydation; die unter B. von Superoxyden verlaufende Rk. tritt jedoch nur langsam ein. Leitet man durch die 1%ige, mit NaOH alkalisierte Lsg. Luft, so tritt der Geruch nach *Methylvanillin* (VIII.) auf, und nach einigen Tagen hat sich zu 90% der Theorie *6,7-Dimethoxy-2-benzyl-1-isochinolon* (VI.) ausgeschieden; in den Mutterlaugen finden sich kleine Mengen *Veratrumsäure* (IX.). — Die Verb. VI. kristal-

lisiert aus A. in Nadeln vom F. 167°; ll. in Bzl., etwas l. in sd. W.; l. in konz. SS. — Das Pikrat, $C_{24}H_{20}O_4N_4$, orangerote, bei 133° schm., sehr leicht in die Komponenten zerfallende Nadeln, scheint kein eigentliches Salz, sondern nur eine durch Anlagerung der Pikrinsäure an den Benzolkern des Benzylrestes entstandene „Molekularverbindung" zu sein. — Mittels HCl läfst sich der Dimethyläther zum *6,7-Dioxy-2-benzyl-1-isochinolon* (VII.) verseifen; Schuppen aus Xylol; F. 225°; sll. in A., swl. in Bzl.; zl. in W. — Auch Methyl- und Äthylisopapaverin unterliegen der Autoxydation; unter den Produkten liefsen sich Superoxyde, Methylvanillin und Veratrumsäure nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 520—31. 20/2. [25/1.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

L. Maquenne, *Über die Natur des rohen Stärkekorns.* Anstatt das Stärkekorn als eine Substanz von komplexer Natur zu betrachten, erscheint es dem Vf. einfacher, zur Erklärung der vielen, teils übereinstimmenden, teils sich widersprechenden Beobachtungen die Erscheinung der Rückb. heranzuziehen. Es genügt, das Stärkekorn als eine anfangs völlig l. Stärkem. aufzufassen, welche unter dem Einfluſs der Zeit und der das Stärkekorn in der lebenden Zelle begleitenden Fremdsubstanzen zurückgebildet wird. Das Verhalten des Stärkekorns gegen Malzauszug bestätigt die Richtigkeit dieser Auffassung. Das Stärkekorn besitzt in chemischer Hinsicht die gleiche Zus., wie ein alter Stärkekleister. Die Amylozellulose, welche die l. Stärke im Stärkekorn begleitet, ist also eins der direkten Umwandlungsprodd. der l. Stärke und unterscheidet sich in nichts von der in vitro durch Rückb. des Stärkekleisters erhaltenen Amylozellulose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 375 bis 377. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

A. Fernbach, *Einige Beobachtungen über die Zusammensetzung der Kartoffelstärke.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daſs die verschiedenen Stärkekörner in ihrer chemischen Zus. beträchtliche Unterschiede zeigen, welche zu der Verschiedenheit der Gröſse der Körner in Beziehung stehen. Die Kartoffelstärke enthält stets Phosphor, dessen Menge 2 g P_2O_5 pro kg übersteigen kann. Dieser P ist ein wesentlicher Bestandteil der Stärke, denn er kann durch Waschen mit 2‰ig. HCl nicht entfernt werden. Durch Schlämmen der zuvor gewaschenen Stärke lieſs sich diese in leichtere, kleine und gröſsere, schwere Körner scheiden, die getrennt nach dem Verf. von RIEGLER (Z. f. anal. Ch. **41**. 675; C. **1903**. I. 249) auf ihren Phosphorgehalt untersucht wurden. Die nachstehenden Werte (mg P_2O_5) beziehen sich auf 100 g trockne, schwere (I.), bezw. leichte (II.) Stärke. R. bezeichnet das Verhältnis der leichten Stärke zur schweren, letztere gleich 100 gesetzt.

I.	160	143	159	160	178	138
II.	199	158	185	194	226	215
R.	124	110	116	120	127	155

Diese Zahlen scheinen anzuzeigen, daſs die kleinen Stärkekörner einen relativ phosphorreichen Kern vorstellen, auf dem sich allmählich phosphorfreie Schichten ablagern, wobei immer gröſsere Stärkekörner entstehen. In welcher chemischen Form der P im Stärkekorn enthalten ist, läſst sich noch nicht sagen. Jedenfalls scheint er nicht ausschlieſslich der N-haltigen organischen Substanz anzugehören, denn die untersuchte Stärke war auſserordentlich arm (18—38 mg pro 100 g) an N. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 428—30. [15/2.*].) DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bemerkungen über die chemische Natur der Diastasen.*

Nach einer Schilderung der Wirksamkeit der verschiedenen *Enzyme* und der über ihre Natur u. ihre Eigenschaften bisher geäußerten Ansichten, sucht Vf. die Hypothese zu begründen, daß die Enzyme labile Substanzen sind. Sie zeigen ein den bisher bekannten labilen Verbb. durchaus analoges Verhalten. Vermöge ihrer Fähigkeit, kalorische Energie in chemische Energie zu verwandeln, können sie als Katalysatoren wirken. Die Verschiedenheit in der Wirkung der einzelnen Enzyme läßt sich durch die sehr variable Struktur dieser hochmolekularen Körper erklären. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 769—83. Januar.) MACH.

Karl Wittmann, *Zur Chemie der Hagebutte.* Nach Vf. verdient die Kultur der Hagebutte, die sehr anspruchslos, schnellwüchsig und reichtragend ist, eine weit größere Beachtung, als ihr bisher zuteil geworden ist, da durch sie wertlose Gelände nutzbar gemacht werden können. Die Früchte sind gut zu Kompots und Marmeladen zu verarbeiten und besitzen einen nicht unerheblichen Nährwert. Bei 4 Proben der Früchte der wild wachsenden Hagebutte schwankte die Zus. in den folgenden Grenzen: W. 22,88—37,97%, Asche 2,43—4,00, Fruchtfleisch (die mit W. extrahierten Schalen, Kerne und Mark bei 100° getrocknet) 30,0—40,9%, Rohfaser 19,86—25,24%, N 0,541—0,712%, Extrakt 28,95—36,72%, Gesamtsäure (als Äpfelsäure berechnet) 3,06—3,64%, Tannin 2,00—2,69%, Gesamtzucker als Invertzucker 11,65—15,58%, Invertzucker 10,2—13,76%, Rohrzucker 0,59—2,43%, Rohfett 1,72 bis 2,59%. Die Asche, die im Mittel 3% der frischen Früchte ausmachte, enthielt im Durchschnitt von 4 Unterss.: 0,67% SiO_2, 0,52% Fe_2O_3, 26,78% CaO, 7,73% MgO, 23,53% K_2O, 2,4% Na_2O, 9,37% P_2O_5, 3,65% SO_3, 25,38% CO_2 u. 0,3% Cl. Die Hagebutten sind demnach als sehr asche- und kalkreiche, dagegen im Vergleich mit anderen Obstarten als kaliarme Früchte zu bezeichnen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 68—74. Februar. Graz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Josef Seisal, *Wanderung und Rückwanderung des Stickstoffs und der wichtigsten Aschenbestandteile im Blatt und Stengel von Polygonum sachalinense.* Von einer 1,5 qm großen Fläche, die mit der genannten Pflanze bestanden war, wurde vom 15/6.—15/10. in Zwischenräumen von 14 Tagen je eine Pflanze entnommen und untersucht. Aus den Untersuchungsergebnissen zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. N, P_2O_5 und K_2O sind als die eigentlich in Rückwanderung begriffenen Bestandteile anzusehen; ihre rückläufige Bewegung beginnt etwa mit dem um Mitte Juni erreichten Maximalgehalt und dauert bis zum Schlusse der Vegetation. — 2. SO_3, MgO und CaO bleiben dagegen nicht nur den oberirdischen Organen erhalten, sondern werden eher der Menge nach vermehrt. Die CaO-Aufnahme dauert bis zum Schlusse in gesteigertem Maße an. — 3. Der basische Verlust, den Blatt und Stengel durch die Rückwanderung des K_2O erleiden, wird durch die CaO-Aufnahme völlig ausgeglichen; der K_2O-Gehalt des Blattes (bezogen auf Asche) sank rund auf die Hälfte, der des Stengels auf ein Drittel, der CaO-Gehalt des Blattes stieg auf das Doppelte, der des Stengels um etwas mehr als das Dreifache. — 4. Eine Anreicherung des Stengels durch Rückwanderung läßt sich nur vereinzelt feststellen. — 5. Ein völliges Verschwinden der rückwandernden Bestandteile aus den oberirdischen Organen findet selbstverständlich nicht statt. Vf. ist der Ansicht, daß diese Ergebnisse sich auch auf manche Kulturpflanzen, insbesondere auf die Blattgewächse übertragen lassen, u. daß sie ein weiterer Beweis dafür sind, von welcher Wichtigkeit es ist, dem Boden die oberirdischen Organe und alle sonstwie entstehenden Abfälle und Rückstände der verwerteten Kulturpflanzen direkt oder indirekt wieder zuzuführen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 39—58. Februar. Tetschen-Liebwerd. Agrik.-chem. Vers.-Stat. d. landw. Akad.) MACH.

Eug. Charabot und **Alex. Hébert**, *Bildung der Terpenverbindungen in den*

chlorophyllhaltigen Organen. Um zu erfahren, ob die Terpenverbb. direkt in den chlorophyllhaltigen Organen der Pflanzen gebildet werden, oder ob sie erst später in anderen Organen aus den in den grünen Teilen der Pflanze gebildeten chemischen Substanzen entstehen, haben Vff. folgenden Weg eingeschlagen. Sie entfernten bei Pfefferminzpflanzen die Blüten zum Teil ständig im Augenblick des Erscheinens, zum Teil erst im Augenblick des Einsammelns, u. bestimmten sodann den Ölgehalt der verschieden behandelten Pflanzen. Es ergab sich, daſs die systematische und vollständige Entfernung der Blüten eine deutliche Zunahme des Stengelwachstums und eine Steigerung der absoluten und prozentualen Ölmenge bewirkt. Man sieht also, daſs das Öl, wenn es nicht mehr in die Blüten abströmen kann, in den grünen Teilen der Pflanze bleibt, wo es dann in gröſserer Menge gebildet wird. Es folgt hieraus, daſs die chlorophyllhaltigen Organe Terpenverbb. an die Blüten abgeben. Die Bedeutung der Rolle der grünen Organe bei der B. der Terpenriechstoffe tritt noch mehr hervor, wenn man den Einfluſs des Lichtes auf diese Vorgänge studiert. Vff. haben nämlich konstatiert, daſs in der Dunkelheit der absolute und prozentuale Ölgehalt der Pflanzen beträchtlich zurückgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 380—81. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

Eug. Charabot und **G. Laloue**, *Bildung und Verteilung einiger organischer Substanzen beim Mandarinenbaum.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 195—206. 20/2. — C. **1904**. I. 165. 296.) HESSE.

P. Morawitz, *Beiträge zur Kenntnis der Blutgerinnung.* Vf. hat früher gezeigt, daſs es eine Vorstufe des Fibrinferments gibt, das durch eine in sämtlichen Geweben enthaltene Kinase bei Ggw. von Kalksalzen aktiviert werden kann. Wegen der Verschiedenheit dieses Proferments vom α- u. β-Prothrombin bezeichnet Vf. dasselbe als Thrombogen, die zugehörige Kinase als Thrombokinase. Beispiele dieser Fermentwirkung sind folgende: *Vogelplasma*, das vorsichtig mit reiner Kanüle dem Gefäſs entnommen ist, gerinnt nicht, sofort aber nach Zusatz einiger Tropfen Gewebssaft. *Säugetierplasma* zeigt folgendes Verhalten: Fibrinogenlsgg. gerinnen auch bei Anwesenheit von Ca-Salzen nicht mit Gewebssaft. Ein Zusatz des letzteren kürzt die Gerinnungszeit des Gesamtblutes um das 4—5-fache ab; Peptonplasma gerinnt auf Zusatz von Gewebssaft oft schon in Sekunden. Blutegelextrakt enthält eine Substanz, die in vitro quantitativ Ferment neutralisieren kann. Fängt man Blut in steigenden Mengen Extrakt auf, so beobachtet man, daſs die von selbst nicht gerinnenden Plasmaproben bei geringem Gehalt an Extrakt sehr schnell gerinnen, bei erheblichem dagegen nicht. Diese Erscheinung wird am ungezwungensten durch die Annahme erklärt, daſs die im Plasma enthaltene Thrombogenmenge durch die Kinase aktiviert wird; ist die Menge des gebildeten Thrombins ausreichend, den Antikörper zu neutralisieren, so erfolgt Gerinnung, im anderen Falle bleibt das Plasma flüssig. Fluoridplasma gerinnt meist nach Zusatz der nötigen Menge Kalk auf Zusatz von Gewebssaft, doch stets langsamer als Pepton- und Blutegelplasma. Serum wird durch Zusatz von Kinase bei Anwesenheit von Kalksalzen aktiviert, d. h. seine Wirkung um das 20—40-fache beschleunigt. — Die Beteiligung der Thrombokinase an der normalen Blutgerinnung ist wahrscheinlich, obgleich die Kinase bisher vorwiegend in den Gewebssäften gefunden wurde; sie ist jedoch auch in normalen Blutbestandteilen, in Lymphocyten u. Erythrocyten, vorhanden. — Diese Mitteilung zeigt, wie verbreitet die Profermente sind, deren Aufgabe die Aktivierung von Enzymen ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 133—41; Arch. f. klin. Med. **78**. 1—28. 29/12. 1903. Tübingen. Medizin. Univ.-Klinik.) NEUBERG.

E. Fuld u. **K. Spiro**, *Der Einfluſs einiger gerinnungshemmenden Agenzien auf*

das Vogelplasma. Die Verss. der Vff., bezüglich deren vielen experimentellen Einzelheiten aufs Original verwiesen werden muſs, ergaben folgendes: Peptonplasma und normales Plasma vom Vogel unterscheiden sich nur in einer dem ersten eigentümlichen minimalen Schutzwirkung gegen die Folgen eines wenig behutsamen Auffangens. Beim Blutegelplasma findet zwischen dem Hirudin u. Cytozym (d. i. der wirksame Bestandteil des Organextrakts) kein Neutralisationsvorgang statt, wobei das Holozym (d. i. das wirksame Ferment) reagiert. Die Frage, ob das Zeitgesetz der Gerinnung den Aktivierungsvorgang eines in direkter Proportionalität wirkenden Enzyms ausdrückt, oder die Wirkungsweise desselben selbst, ist unentschieden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 171—90. Halle a/S. Pharmakolog. Inst. u. Straſsburg i/E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

F. Röhmann, *Über das Sekret der Bürzeldrüsen.* Aus den Angaben von DE JONGE, der 1879 das Sekret der Bürzeldrüse untersucht hat, ergibt sich, daſs dieses nur 10—13% echtes Fett enthalten würde. Diese Angabe würde der Bürzeldrüse der Vögel eine von der aller anderen Talgdrüsen abweichende Rolle zuerteilen. Vf. hat deshalb im Hinblick auf das Problem der „fettigen Degeneration" DE JONGEs Beobachtungen nachgeprüft. Dargestellt wurde aus dem Sekret 1. der in verdünntem A. l., in starkem A. unl. Teil; 2. der in Ä. und Chloroform l. Teil, und 3. der in Chloroform l., in Ä. unl. Teil. Fraktion 1 ist nicht untersucht, Fraktion 3 beträgt 18—22%; genau untersucht wurden die in Ä. l. Bestandteile der Bürzeldrüse. Dieser Ätherextrakt bildet ein gelbes bis bernsteinfarbenes neutrales Öl, das beim Stehen einen festen Körper ausscheidet. Das Öl ist frei von Cholesterin und seinen Estern, es enthält nur wenig Glycerinverbb., dagegen die Hauptmenge der Fettsäuren an Oktadecylalkohol gebunden. Letzterer, $C_{18}H_{38}O$, nicht Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, wie DE JONGE angegeben hat, ist der charakteristische Bestandteil des Bürzeldrüsensekrets. Der durch Verseifung erhaltene Oktadecylalkohol schmolz bei 58,5° (unkorr.) und zeigte alle von KRAFFT gefundenen Eigenschaften; seine Menge beträgt 40—45% des Bürzeldrüsenextrakts. Die Fettsäuren der Bürzeldrüse bestehen aus Ölsäure u. geringen Mengen von Caprylsäure, denen vermutlich Palmitinsäure, Stearinsäure, sowie optisch-aktive Isomere der Laurin- und Myristinsäure beigemischt sind. Letztere, die wegen ihres optischen Verhaltens eine verzweigte Kohlenstoffkette enthalten müssen, sind nicht in reinem Zustande isoliert. Aus dem fast vollständigen Fehlen eigentlichen Fettes schlieſst Vf., daſs der Oktadecylalkohol durch Umbildung der gewöhnlichen Fettsäuren, z. B. der Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2 + 4H = H_2O + C_{18}H_{38}O$), entstanden ist. Durch Verfütterung von entfettetem Gerstenschrot zeigt Vf., daſs im Organismus das Bürzeldrüsensekret aus Kohlehydraten entstehen kann, nach Verabreichung von Sesamöl findet sich dieses, kenntlich an der HCl-Furfurolrk., im Bürzeldrüsensekret. Damit ist die Abstammung des letzteren aus dem Nahrungsfett erwiesen und ein Zusammenhang zwischen der Funktion der Drüse mit der „fettigen Degeneration" ausgeschlossen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 110—32. Breslau. Chem. Lab. des Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Clarence Quinau, *Über spezifische Erythrolyse.* Unter „spezifischer Erythrolyse" wird jene Art der Lsg. von roten Blutkörperchen verstanden, die durch das Serum eines mit den betreffenden Blutkörperchen vorbehandelten Tieres bewirkt wird. Bei diesem Vorgang spielen nun, wie Vf. fand, die diffusibelen Substanzen keine Rolle, sie dienen allein zur Aufrechterhaltung des osmotischen Druckes. Von den Bluteiweiſskörpern hat für die Erythrolyse das unl. Globulin sicher keine, das l., sowie das Serumalbumin vermutlich auch keine Bedeutung, von Belang scheinen allein spezifische Kolloide zu sein, die nach Art der Fermente wirken. (Beitr. z.

chem. Physiol. u. Pathol. 5. 95—109. Hearst-Laboratory of Pathology. University of California.) NEUBERG.

A. Gilardoni, *Beitrag über den Einfluſs des alkalischen Mineralwassers auf Stickstoff- und Harnsäureausscheidung.* Die Resultate seiner Verss. drückt Vf. in folgenden Sätzen aus: Das gewöhnliche W. hat keinen bemerkenswerten dauernden Einfluſs auf N- und Harnsäureausscheidung; das S. Pellegrino-W. wirkt deutlich diuretisch und vermehrt die Ausscheidung von N und Harnsäure. Gering ist die Wirkung darauf seitens des mit $NaHCO_3$ künstlich alkal. gemachten gewöhnlichen W. (Therap. Monatsh. **18**. 69—71. Hydrotherap. Anst. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

L. Blum, *Über Antitoxinbildung bei Autolyse.* Die Antikörperbildung ist der Ausdruck einer Funktionssteigerung der Zelle; ausgehend von den Gedanken, daſs bei den zur aktiven Immunität führenden Prozessen auch Bedingungen für einen vermehrten Zellzerfall gegeben sind, hat Vf. untersucht, ob bei der Autolyse Substanzen entstehen, die dem Organismus als Schutzmittel dienen können. Beobachtungen beim aktiven Immunisierungsprozeſs (Fieber, Leukocytose und Gewichtsabnahme) sprechen in der Tat für eine vitale Autolyse. Zur Beantwortung der Frage, ob bei der Autodigestion antitoxische Stoffe entstehen, hat Vf. die Prodd. der antiseptischen Autolyse lymphatischer Organe (Lymphdrüsen, Milz u. Thymus vom Rind, Pferd und Hund) in ihrer Wirkung auf Tetanus-, Diphtherieantitoxin u. Kobragift untersucht. Es ergab sich, daſs nur die Autolyse von Rinderlymphdrüsen Gegengifte gegen Tetanustoxin liefert. Die autolytischen Antikörper treten bereits nach 36tägiger Autodigestion auf, nehmen bei längerer Dauer (bis zu 1 Jahr) erheblich zu. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daſs die frischen Organe (Preſssäfte) derselben keine antitoxischen Verbb. enthält, daſs letztere vielmehr erst durch den Prozeſs der Selbstverdauung entstehen. Bezüglich der Natur der autolytischen Antikörper wurde ermittelt, daſs sie gleich den typischen Antitoxinen nur partiell durch Chamberlandkerzen filtrieren; ihre Wirksamkeit verlieren sie bei einer Temperatur, die mit dem Koagulationspunkt der betreffenden begleitenden Eiweiſskörper zusammenfallen. Vf. konnte an diesen Prodd. auch MARTIN JACOBYs Feststellungen für Antiricin (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 51; C. **1901**. II. 729) bestätigen, daſs kürzere Einw. verdünnter SS. und Alkalien nicht schädigen. Die Haltbarkeit der unter Toluol im Eisschrank aufbewahrten Prodd. betrug zumeist 1 Monat und länger. Die Verss., mit A. oder A.-Ä. die wirksame Substanz auszufällen, miſsglückten; bis zu einem gewissen Grade hatte die Aussalzung mit Ammonsulfat Erfolg; eine Entfernung der mitgefällten Eiweiſskörper durch Trypsinverdauung, die nach MARTIN JACOBY bei den Toxinen (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 28; C. **1901**. II. 366) zum Ziele führt, nach demselben Autor, sowie nach E. P. PICK (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 351; C. **1902**. II. 273) bei den Antitoxinen jedoch versagt, gelang aber auch hier nicht. — Bedenkt man, daſs nur wenige Organe nach dieser Richtung u. nur in vereinzelten Stadien der Autolyse geprüft sind, so kann es nicht befremden, daſs kein Diphtherieantitoxin gefunden ist. Das Ergebnis, daſs Lymphdrüsenautolysat allein gegen Tetanusgift wirksam ist, steht mit der Spezifität der Antitoxine im besten Einklang. Die Frage, ob das bei der Autodigestion entstehende Tetanusantitoxin mit dem typischen identisch ist, entzieht sich noch der Entscheidung. Die Differenz der Bildungsgeschwindigkeit spricht a priori nicht dagegen, da die Bedingungen für künstliche und intravitale Autolyse nicht ohne weiteres vergleichbar sind, indem in vivo stets sich erneuerndes, in vitro ein der Erschöpfung unterliegendes, in der Menge beschränktes Material zur Verfügung steht. Die Spezifität der Antikörper kann sehr wohl mit dem Umfang des autolytischen Abbaues zusammenhängen.

(Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 142—70. Straßburg i/E. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie u. physiolog. Chem.) NEUBERG.

Arthur Mayer, *Über den Einfluß von Rhodanverbindungen auf den Stoffwechsel.* Trotz der zahlreichen Unterss. mit Rhodanverbb. ist bisher die Frage, wie per os eingegebenes Rhodan in quantitativer Beziehung ausgeschieden wird, wie sich, abgesehen von der Zunahme des gesamten Schwefels, der Schwefelstoffwechsel durch Rhodaneingabe verändert, und ferner, wie sich die Rhodanrk. im Speichel zur Rhodanausscheidung im Harn verhält, noch nicht studiert worden. Gefunden wurde, daß die Ausscheidung von CNS von der ersten Verabreichung dauernd zunimmt. Aus den SO_3-Bestst. muß man ferner schließen, daß die Oxydation des Eiweißes, soweit die unoxydierten Schwefelprodd. in Betracht kommen, ganz bedeutend herabgesetzt wird. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Wirkung anderer Cyanverbb., von denen ganz besonders die HCy die Oxydationsprozesse in den Geweben außerordentlich hemmt. — Unter der Verabreichung von Rhodan wurde die Fe_2Cl_6-Rk. zusehends stärker und blieb auch noch nach Aussetzen des Mittels lange bestehen. Alle Unterss. zeigen, daß das Rhodanradikal für den Haushalt des Körpers nicht ganz gleichgültig ist. (Arch. f. klin. Med. **79**. 194—208. 18/2. Lab. med. Klin. Freiburg i. B.) PROSKAUER.

Arthur Mayer, *Über die Menge des Rhodans im menschlichen Speichel und Harn bei Gesunden und in einigen Krankheitszuständen.* Das Rhodan wurde hier, wie in der vorhergehenden Arbeit (vergl. vorstehendes Ref.), durch Fällen des enteiweißten Harns mit $AgNO_3$, Verteilen des Nd. in W., Titration mit Jodlösung u. Zurücktitrieren mit Thiosulfat bestimmt. — Im Harn gesunder Männer wurden durchschnittlich 0,0476 g Rhodan gefunden; Frauen scheinen weniger davon auszuscheiden. Im Speichel nähert sich der gefundene CNS-Gehalt dem von GSCHEIDLEN (0,008 g im Liter) angegebenen. Durch Tabakrauchen kann die CNS-Menge im Harn vermehrt werden, ebenso durch körperliche Bewegung u. Fieber. Falls nicht die Albumosen in pathologischen Fällen die quantitative Best. des CNS beeinträchtigen, scheint es, daß die Menge desselben im Speichel durchaus nicht der im Harn in allen Fällen entspricht. Das Speichelrhodan ist nicht die einzige Quelle für das Harnrhodan, sondern es müssen noch andere Bildungsstätten für die HCNS im Organismus vorhanden sein. (Arch. f. klin. Med. **79**. 209—14. 18/2. Lab. med. Klin. Freiburg i. B.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Henri Coupin, *Über die Assimilation der Alkohole und Aldehyde durch Sterigmatocystis nigra.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 392; C. **1903**. I. 729.) Vf. hat in einer Zn-, Fe- und SiO_3-freien RAULINschen Lsg., deren Saccharosemenge (14 g pro 300 ccm) zur Hälfte durch 7 g, bezw. 8 ccm Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Allyl-, Benzylalkohol, Glykol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Methyl-, Äthyl- oder Benzaldehyd ersetzt wurde, Sporen von Sterigmatocystis nigra kultiviert und nach einer Woche das Gewicht der Mycelien festgestellt. Es ergab sich, daß von den AA. Äthylalkohol, Glycerin, Erythrit und Mannit assimiliert werden, Methylalkohol und Glykol nicht assimilierbar, aber auch nicht schädlich sind, während Amyl- und Allylalkohol in geringerem, Propyl-, Butyl- und Benzylalkohol in stärkerem Maße schädlich wirken. Die 3 untersuchten Aldehyde wirken in steigendem Maße — Äthyl-, Methyl-, Benzaldehyd — giftig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 389—91. [8/2.*].) DÜSTERBEHN.

W. Omelianski, *Über die Trennung der Wasserstoff- und Methangärung der Zellulose.* Vf. hatte bereits früher (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 193; C. **1902**. I. 732) eine Theorie über die Trennung der CH_4- u. H-Gärung der Zellulose aufgestellt, über welche jetzt experimentelle Ermittlungen mitgeteilt werden. Wenn man das mit reichlichen Mengen von lebensfähigen Bacillen der CH_4- u. H-Gärung versehene Material im Stadium der reinen CH_4-Gärung, wo die Sporen des H-Bacillus sich noch im Ruhezustande befinden, abimpft, so müssen nach einer Reihe derartiger Abimpfungen die Keime des H-Bacillus gänzlich ausgeschlossen werden können, und die Erhitzung des Impfmaterials (vgl. l. c.) darf dann nicht mehr jene charakteristische Verwandlung der CH_4-Gärung in H-Gärung bewirken. Diese Erwartungen haben sich bei den Verss. bestätigt. Dabei wurde einmal die ursprüngliche Serie von Abimpfungen ohne Erhitzung, die die Methangärung vernichtet, die H-Gärung unbeeinflufst läfst, weitergeführt u. auf diese Weise der Bacillus der H-Gärung der Zellulose aus dem Mikrobengemenge allmählich verdrängt u. die reine CH_4-Gärung bewirkt; dann wurden wieder von jeder Generation dieser ursprünglichen Serie weitere Abimpfungen mit Erhitzen auf 75° (15 Min. lang) vorgenommen, wodurch die H-Gärung der Zellulose hervorgerufen wurde. Dadurch liefs sich aufserdem bestimmen, bis zu welcher Generation in jenem künstlichen Mikrobengemenge keimfähige Sporen des H-Bacillus erhalten blieben.

Es wurde auch hier wieder festgestellt, dafs die H-Gärung in der gröfsten Mehrzahl der Fälle nicht zur Entw. gelangt, sobald die CH_4-Gärung Platz greift, und umgekehrt. Das Alter des Impfmaterials (d. h. die Zeit, welche vom Beginn der Gärung des das Impfmaterial liefernden Kolbens bis zu dem Zeitpunkte der Entnahme von Material zur Impfung des nächsten Kolbens verflossen ist), zeigte sich nicht ohne Einfluſs auf den Charakter der darauffolgenden Gärung bei Impfung mit erhitztem Material; es hängt dies offenbar mit der B. und der relativen Menge neuer Sporen zusammen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 369—77. Lab. v. Prof. WINOGRADSKI. K. Inst. f. experim. Med. Petersburg.) PROSKAUER.

Henri Alliot, *Die rationelle Gärung in der Brennerei.* Vf. wendet sich gegen die Kritik, die seine früheren Veröffentlichungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 45 u. **136**. 510; C. **1902**. I. 465 u. **1903**. I. 889) durch VERBIÈSE erfahren haben, und hebt hervor, dafs zwischen der Präparation der Hefen nach EFFRONT und dem von ihm gebrauchten Verf. ein tiefgreifender Unterschied besteht. Die von ihm gezüchteten Hefen erfahren eine Anpassung 1. an die physikalischen Bedingungen des späteren Nährmediums, 2. an die Art der späteren Nahrung, was speziell für gewisse zu verarbeitende Materialien von Wert ist, 3. an schädliche Stoffe, die in den Rohmaterialien vorhanden sind und die Entw. der Hefen hindern, und 4. auch an gewisse antiseptische Stoffe, die sowohl bei den eigentlichen Gärungen zur Beseitigung der Bakterientätigkeit benutzt als auch bei den Vorkulturen verwendet werden können, um den Hefen gewisse physiologische Eigenschaften zu verleihen. Die Antisepsis braucht die Asepsis nicht auszuschliefsen; beide vermögen sich gegenseitig zu unterstützen. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 783 bis 785. Jan. Lab. d. Inst. für wissensch. u. industrielle Forschungen.) MACH.

S. A. Sewerin, *Über eine neue in Butter Aroma bildende Bakterienart.* Das hier beschriebene Bakterium wurde aus einem Sauerrahm isoliert, welcher sich durch einen obstartigen Geruch kenntlich machte. Von den kulturellen Eigenschaften des Bakteriums seien folgende erwähnt: In Fleischpeptonbouillon geben die Stäbchen zur B. eines fadenziehenden Bodensatzes Veranlassung; KNO_3 wird nicht reduziert. Das Aroma wird auf verschiedenen Nährböden nur bei Zimmertemperatur gebildet, aber nicht bei 30°, in Milch nur in Symbiose mit dem Milchsäurebakte-

rium. Das Bakterium verleiht der Butter ein angenehmes Aroma, nicht durch vorherige Entw. desselben im Säurewecker und Rahm während der Reifung, sondern unmittelbar in der Butter selbst und daher nicht früher als nach Verlauf von 2 bis 4 Wochen bei Zimmerwärme. Welche Bestandteile der Butter daran beteiligt sind, diese Frage läfst Vf. offen. Das Bakterium, welches *Bacillus aromaticus butyri* genannt wird, ist mit keinem der bisher bekannten Aroma produzierenden Bakterien identisch. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 202—6. 260—66. Lab. bakter.-agronom. Stat. d. Kais. Russ. Akklimatisationsges. f. Pflanzen u. Tiere. Moskau.)
PROSKAUER.

Oskar Adler, *Über Eisenbakterien in ihrer Beziehung zu den therapeutisch verwendeten natürlichen Eisenwässern.* Vf. hat in früheren Arbeiten (Deut. med. Wochenschr. **27**. 431. 916; C. **1901**. II. 654; **1902**. I. 493) Verss. mitgeteilt, die dafür sprechen, dafs neben anderen Faktoren, insbesondere das Entweichen von CO_2, auch eisenaufspeichernde Mikroorganismen, wie Crenothrix, Cladothrix, Leptothrix, Anthophysa ferruginea, Gallionella ferruginea, an der mangelnden Haltbarkeit der eisenhaltigen WW. beteiligt sind. Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit Unterss. über die Kultur und biologischen Eigenschaften der erwähnten Organismen. Dabei ergab sich die interessante Tatsache, dafs Anthophysa vegetans neben dem Eisen auch das Mangan aufzuspeichern vermag, und zwar in viel gröfserem Mafse, als das Eisen. Ausführlich ist besonders die Morphologie über Gallionella ferruginea, ihr Vorkommen in natürlichen Mineralquellen und ihr Verhalten zum Eisen geschildert. — In einer Tabelle wird ein Überblick über die Resultate der Unterss. von abgefüllten Flaschen natürlicher, meist im Handel befindlicher u. therapeutisch verwendeter Eisenwässer gegeben. Dafs beim Ausfallen des Eisens in letzteren biologische Ursachen mitspielen, schliefst Vf. daraus, dafs Zusatz von antiseptisch wirkenden Stoffen die Haltbarkeit der natürlichen Eisenwässer erheblich erhöht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 215—19. 277—87. Pflanzenphysiol. Inst. K. K. Deutsche Univ. Prag.)
PROSKAUER.

Toyokichi Kita, *Über die Mikroorganismen und Zersetzung des gekochten Reises.* (*Japan. B-e-han.*) Reis, welcher 5 Minuten lang auf 100° C. erhitzt war, enthielt noch gewisse Organismen, z. B. Bac. subtilis. Eine bestimmte Zeitlang der Kälte ausgesetzt gewesener Reis geht, in die Wärme gebracht, schneller in Fäulnis über, als ein Reis, der gleich von Anfang an bei bestimmter Wärme aufbewahrt wurde. Reis, der lufttrocken geworden war, verhält sich dem Bac. subtilis gegenüber widerstandsfähiger; selbst ein nur geringer Wasserverlust des gekochten Reises wirkt auf diesen Bac. u. die Fäulnis ein. Die Vertrocknung u. Haltbarmachung des Behans kann auch durch Erniedrigung des Luftdruckes erfolgen. (Diss. Leipzig 1903; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 294—95.)
PROSKAUER.

S. Samkow, *Zur Physiologie des Bacillus prodigiosus.* Dieser Bac. braucht zur B. des roten Pigmentes die Ggw. eines Magnesiumsalzes; das Magnesium ist aber kein Bestandteil des Farbstoffes. Ferner stellte Vf. fest, dafs der Prodigiosus kein fakultativ anaerober Mikroorganismus ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 305—10. Kiew.)
PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich, *Über das Vorkommen der streng anaeroben Buttersäurebasillen und über andere Anaerobenarten bei Hartkäsen.* Die Mitteilungen RODELLAs (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **10**. 499. 753; C. **1903**. II. 593. 843) haben Vf. veranlafst, die Befunde nachzuprüfen, ohne die Käseemulsionen anzureichern, wie dies RODELLA tat. Dabei zeigte es sich, dafs streng anaerobe Bacillen im Käse jedenfalls nicht zahlreich sind, wenn es auch gelingen dürfte, bei Verwendung

gröfserer Mengen zu den Aussaaten, sie in jedem Käse nachzuweisen. In der gleichen Menge (0,5 g) Käse, in der keine Anaeroben zur Entw. gelangten, findet man dagegen Millionen von Milchsäurefermenten, und es ist kaum anzunehmen, dafs eine so geringe Zahl der Anaeroben auf den Reifungsprozefs irgend einen entscheidenden Einfluſs haben könnte. Die von RODELLA gefundenen Anaeroben sind starke Gasbildner und müfsten, falls sie sich in einem Käse stark entwickeln, wahrscheinlich auch Blähungen hervorbringen, was man nur höchst selten beobachtet. Ebensowenig wie die Tyrothrixarten, sind die streng anaeroben Organismen für den Käsereifungsprozefs von Bedeutung; sie sind nur als zufällige Bewohner anzusehen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 327—30.) PROSKAUER.

G. Ellrodt, *Vergleichende Untersuchungen über die Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lösungen.* Vf. hat die Wirkung einer 10%ig. HAHNSschen Formalinseifenlsg., einer selbst hergestellten 10%ig. alkoh. u. wss. Formalinseifenlsg., einer 10%ig. alkoh. und wss. Formalinlsg. und von Seifenspiritus auf Milzbrandsporen, Staphylococcus aureus, Bacterium coli u. B. pyocyaneum studiert, um zu erfahren, ob Seife oder A. die Formalinwirkung abschwächt oder verstärkt. Die Verss. führten zu folgenden Resultaten. Die Desinfektionsfähigkeit der Lsgg. ist gegenüber den einzelnen Bakterien eine ganz verschiedene. Während bei Milzbrandsporen u. Staphylokokken ein Seifen- oder Alkoholzusatz weder verstärkend, noch abschwächend wirkt, ruft bei B. coli ein Seifenzusatz, bei B. pyocyaneum ein Alkoholzusatz eine wesentliche Verstärkung der Formalinwirkung hervor. Die stärkere Desinfektionskraft des selbst hergestellten Formalinseifenspiritus gegenüber dem HAHNSschen Prod. führt Vf. auf die frische Zubereitung des ersteren zurück. (Pharm. Zeitung **49**. 155—56. 20/2. Würzburg. Bakteriol. Unters.-Station des Garnisonlazareths.) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Rullmann, *Über Reaktionen des oxydierenden Enzyms der Kuh- u. Frauenmilch.* Anschliefsend an seine Arbeit (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **9**. 658; C. **1903**. I. 63) hat Vf. die Enzymrkk. daraufhin geprüft, ob sich mit ihrer Hilfe der Erhitzungsgrad einer Milch genau feststellen läfst. Er nimmt die Guajakrk. so vor, dafs er in einem kalibrierten Mefscylinder 10 ccm Milch von 12° C. abmifst, 10 Tropfen käufliches 3%ig. H_2O_2 zugibt, leicht umschüttelt u. nun 2 ccm der Guajakharzlsg. (1 Teil Harz + 5 Teile A.) langsam am Cylinderhalse herablaufen läfst, so dafs die Rk. als Schichtrk. auftritt. Auf 65° erhitzte Milch gibt die Blaufärbung nach $2^1/_4$—$2^1/_2$ Minuten sehr deutlich. Auf 68° erhitzte Milch gibt nach 3 Minuten einen dünnen, aber kräftigen Ring. In beiden Fällen konnte die Erhitzung 60 Minuten gedauert haben, ohne dafs die Rk. sich dadurch änderte. Bis 10 Minuten lang auf 69° erhitzte Milch gab nach 6 Minuten einen dünnen, 20 Minuten lang erhitzte in derselben Zeit einen noch dünneren, 30 Minuten lang erhitzte Milch nach 10 Minuten einen sehr schwachen Ring, während 1 Stde. lang erhitzte Milch auch nach 1 Stde. noch keine Rk. zeigte. Auf 70° erhitzte Milch gab für die entsprechenden Erhitzungszeiten nach 16—40—45 Minuten schwache Rkk., nach 1stündiger Erhitzung aber keine Rk. mehr. Mit Methylenblau-Formalinlsg. nach SCHARDINGER beginnt die Entfärbung bei Milch, die 1 Stde. auf 68° erhitzt war, nach 20 Minuten, während auf 71° erhitzte Milch überhaupt keine Entfärbung mehr zeigte. Am geeignetsten hält Vf. die Rk. mit p-Phenylendiaminchlorhydratlsg, aber als Zonenrk. ausgeführt. 10 ccm auf 12° C. abgekühlte Milch schüttelt man in einem Reagensglase mit 10 Tropfen H_2O_2 um und läfst aus einer

Pipette langsam 1 ccm wss. filtrierter p-Phenylendiaminchlorhydratlsg. an der Glaswand zulaufen. Rohe, ebenso 1 Stde. auf 68—69° erhitzte Milch gibt sofort einen kräftigen blaugrauen Ring, der sich bald verstärkt und diffundiert. ½ Stde. auf und über 72° erhitzte Milch gibt innerhalb 10 Minuten keine Rk. mehr, nach längerem Stehen allmählich zunehmende graublaue Wolken. Das Milchenzym ist nicht dialysierbar, was auch MARFAN u. GILLET gefunden haben. CO_2 beeinflufst die Rk. nicht.

MORO hat behauptet, die Frauenmilch enthalte kein oxydierendes Enzym, keine Oxydase, während MARFAN und GILLET nur zeitweise in Frauenmilch Oxydaserkk. beobachtet haben. Vf. hat das Verhalten der Frauenmilch gegen p-Phenylendiaminchlorhydratlsg. in der Form der Schichtrk. geprüft, welche Rk. hierfür die Guajakreaktion ganz erheblich an Schärfe übertrifft. Vf. fand, dafs Kolostralmilch die Rk. in kurzer Zeit deutlich gibt, späterhin die Rk. erst nach längerer Zeit eintritt, aber auch 40 Tage nach der Entbindung entnommene Milch noch eine positive Rk. gibt. Aufserdem schwankt der Oxydasegehalt der Frauenmilch individuell. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 81—89. 15/1. 1904. [18/12. 1903.] München. Hyg. Inst. der Univ.) WOY.

S. H. Collins, *Die Zusammensetzung der Milch in Nordengland.* II. Teil. (Vgl. J. Soc. Chem. Ind. **21**. 1512; C. **1903**. I. 533). Vf. weist darauf hin, dafs die Milch in Nordengland nicht so fettreich ist wie im Süden Englands u. nicht nach derselben Norm beurteilt werden darf. So kann noch Milch mit einem Fettgehalt unter 3%, und einem Gehalt an festem Nichtfett unter 8,5% rein und unverfälscht sein. Als Präservativ für die Milchproben benutzte Vf. bei k. Wetter ein Gemisch von Chlf. und Ä., D. 1,032, von dem 1 ccm auf 100 ccm Milch verwandt wurde, und bei h. Wetter ein Gemisch von A., Chlf. und Formalin, D. 1,032, das etwa 1% reinen Formaldehyd enthielt und von dem ebenfalls 1 ccm auf 100 ccm Milch verwandt wurde. Bezüglich der analytischen Ergebnisse selbst, des Schwankens der Milchzus. bei einzelnen Kühen während eines Jahres etc. sei auf das Original verwiesen. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 3—6. 15/1.) ROTH-Breslau.

M. Pleissner, *Untersuchung über die relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Ölen.* Durch die Unters. sollte die Frage beantwortet werden, inwieweit die Eigenschaft der Viskosität zur Beurteilung der in der Pharmazie u. zur menschlichen Nahrung am meisten benutzten fetten Öle u. Fette praktisch herangezogen werden kann. Benutzt wurde der von OSTWALD (Grundrifs der allg. Ch. 1889. 114; siehe auch KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Physik 1901. 223) beschriebene kleine App., durch den sich die relative innere Reibung ϱ (W. von 20° = 1) leicht bestimmen läfst. Die Resultate waren folgende. Die Ausflufsgeschwindigkeiten der fetten Öle schwanken in weiten Grenzen. Während der Wert ϱ von Leinöl, Sesamöl und Vaselinöl ein relativ geringer ist, erreicht das Ricinusöl bei 20° den 20fachen Wert. In mittleren Werten bewegen sich Olivenöl, Arachisöl u. Baumwollsamenöl, so dafs eine Unterscheidung oder ein Nachweis gegenseitiger Vermischung bei diesen 3 Ölen nicht erreicht werden kann. Das aus einem fetten Öl abgeschiedene Gemisch von freien Fettsäuren hat eine um etwa 50% geringere innere Reibung, als das ursprüngliche Öl. Ähnliche kleine Werte finden sich auch bei den reinen Fettsäuren; die relative innere Reibung der Fettsäuren $C_nH_mO_2$ nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Ungesättigte SS., wie Öl- und Leinölsäure, vermehren den Flüssigkeitsgrad der fetten Öle und besitzen selbst einen kleineren Reibungskoeffizienten, als die gesättigten SS. mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Welchen Grund die grofse Viskosität des Ricinusöles hat, läfst sich vorläufig nicht sagen. Eine Unterscheidung des Butterfettes, Palmins und der Mar-

garine scheint durch eine Best. der Viskosität bei 35° ausführbar zu sein, ebenso die Auffindung einer Verfälschung der Butter mit den genannten beiden Fetten bis zu 20%. Eine Vermischung von Margarine mit Palmin ist dagegen nicht erkennbar. (Arch. der Pharm. **242**. 24—31. 31/1. Pulsnitz i/S.) DÜSTERBEHN.

R. Otto und **B. Tolmacz**, *Untersuchung eines neuen Konservierungsmittels für Fruchtsäfte „Werderol"*. Das von Gebr. RADEKE in Werder in den Handel gebrachte fl. Konservierungsmittel ist eine etwa 10%ige Ameisensäurelsg., die mit etwas Fruchtsaft (Himbeersaft?) und wahrscheinlich auch mit etwas Frucht-(Himbeer-)äther und natürlichem Farbstoff versetzt ist. Die konservierende Wirkung dieses Mittels ist lediglich der Ameisensäure zuzuschreiben, welche allein für sich zugesetzt, eine ebenso starke konservierende Wirkung besitzt, wie das Werderol. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 78—81. 15/1. 1904. [Dez. 1903.] Proskau, O.-Schl. Chem. Abt. der Vers.-Stat. des Kgl. pomologischen Inst.) WOY.

J. Katz, *Der Kaffeïngehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses*. Vf. hat aus je 15 g gerösteten Kaffeebohnen, die 1,25% Kaffeïn enthielten, Aufgüsse mit je 300 ccm dest. W., Leitungsw. und 1‰ig. $NaHCO_3$-Lsg. hergestellt, und zwar mit Hilfe des Kaffeetrichters von Gebr. ARNDT in Quedlinburg, durch Infusion nach Vorschrift des D.A.B. und durch Aufgiefsen auf ein in einem gewöhnlichen Kaffeetrichter befindliches Papierfilter und den Kaffeïngehalt des Filtrats und des Kaffeesatzes nach dem von ihm kürzlich angegebenen Verf. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **12**. 250; C. **1902**. II. 1526) bestimmt. Das Kaffeïn konnte aus den mit sd. W. bereiteten Auszügen, wie dies auch bei der Verarbeitung alkoh. Tinkturen bereits beobachtet worden war, nicht in dem gleich reinen Zustande, wie aus den Bohnen selbst, abgeschieden werden. Aus den Resultaten der verschiedenen Bestst. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Ausnutzung des Kaffees ist, was den Kaffeïngehalt anlangt, bei Anwendung des ARNDTschen Trichters die beste und kommt mit 96,5% einer fast völligen Erschöpfung des Kaffees gleich. Darauf folgt der nach Art der Infusa bereitete Brühkaffee mit 85,2% und zuletzt der durch ein gewöhnliches Kaffeefilter gegossene Kaffee mit 60,3%. Ziemlich parallel mit dem Kaffeïngehalt geht der Extraktgehalt der Kaffeeaufgüsse. Die Ausbeute an Kaffeïn und Extrakt ist bei Anwendung von dest. W. und von Leipziger Leitungsw. ungefähr die gleiche. Durch Zusatz eines Alkalis ($NaHCO_3$) ist eine nur unbedeutend bessere Extraktion des Kaffeïns zu erzielen. (Arch. der Pharm. **242**. 42—48. 31/1. Leipzig. Pharm.-chem. Lab. von Dr. W. SCHWABE.) DÜSTERBEHN.

Ferdinand Krys, *Vergleichende Selbstversuche bei möglichst wasserarmer Kost, die durstlöschende Wirkung einiger alkalischer Tafelwässer und des Wiener Hochquellenwassers festzustellen*. Die Verss., welche jeweils 2 Tage mit völlig gleicher wasserarmer Kost und einen weiteren Tag ohne Kost umfafsten, an denen der Durst entweder mit Wiener Hochquellw., Krondorfer, Giefshübler, Niederselters oder Biliner W. gestillt wurde, ergaben, dafs unter sonst gleichen Umständen die untersuchten Tafelww. eine viel stärker durstlöschende Wirkung besitzen, als das Wiener Hochquellw. Die gröfste durststillende Wirkung entfaltete das am meisten alkal. Biliner W. An einem Versuchstage ohne Kost wurde stets ein gröfseres Flüssigkeitsbedürfnis empfunden, als an einem solchen mit Kost. (Pharm. Post **37**. 77—81. 7/2.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Eduard Hanausek, *Pharmakognosie.* Bericht über neue Erscheinungen und Unterss. auf dem Gebiete der Warenkunde im Jahre 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 82 bis 85. 27/1.) WOY.

Pio Lami, *Verhalten der Alkaliseifen in wässeriger Lösung, ihre Vereinbarkeit mit Medikamenten und ihre Wirkung.* 25 g der aus der Pb-Seife mittels K_2CO_3 bereiteten Alkaliseife ergaben in $^1/_2$ l W. beim Erwärmen eine klare Lsg., die beim Abkühlen sich trübte. Nach 14tägigem Stehen hatte sich ein Nd. gebildet, der aus *Kaliumstearat* und *-palmitat* bestand, während in dem klaren Teil fast das ganze *Alkalioleat* gel. blieb. Selbst verdd. Seifenlsgg., die in der Wärme klar sind, trüben sich beim Abkühlen infolge der Fällung des Stearats und Palmitats. Die alkal. Rk. der Seifen rührt nicht nur von den betreffenden organischen Salzen her, sondern auch von dem noch vorhandenen, nur schwierig völlig zu beseitigenden freien Alkali. In alkoh. Lsg. sind diese Salze sehr wenig dissociiert, auf Zusatz von W. tritt infolge der hohen Dielektrizitätskonstante dieses Mediums Dissociation, z. B. für das Natriumoleat in die beiden Ionen $C_{17}H_{33}COO$ (Anion) und Na (Kation) ein. Die Alkalisalze der Seifen unterliegen in wss. Lsg. besonders in der Wärme denselben Regeln, wie alle anderen dissociierten Salze. — Bezüglich der Wirkung der den Seifen einverleibten Medikamente kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Seifen mit *Ätzsublimat, Borsäure, Salicylsäure, Aluminiumacetat, Kalialaun, Zinksulfophenat* üben keine dem Medikament zukommende Wirkung aus. Seifen mit *Jodoform, Naphtalin, β-Naphtol, Kreosot, Terpentinessens, weißem Präzipitat* wirken antiseptisch, wenn sie rationell und nicht als einfaches Waschmittel gebraucht werden. Seifen mit *Quecksilberdicyanid, Resorcin, Phenol, Kreolin, Formalin, Kresolen* geben Lsgg., die sehr antiseptisch sind, auch beim Benutzen nur zum Waschen. Seifen mit *Zinkoleat, Gerbsäure, Natriumborat* wirken adstringierend, Seifen mit *Glycerin, Honig* und *Lanolin* erweichend und solche mit *Schwefel, Perubalsam, Benzoin* und *Kampfer* antiparasitärisch. (Boll. Chim. Farm. **43**. 49—54. Januar. Forli. Hospitalapotheke.) ROTH-Breslau.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Arbor-Öl* soll ein verschiedene Kresole, Phenole, Anthracene etc. enthaltendes Naturprod. sein. — *Bituminol* ist ein Ichthyolersatz. — *Epirenan* ist eine 1‰ige sterilisierte Lsg. von reinem Adrenalin in physiologischer Kochsalzlsg. — *Häman* ist ein fl. Rhodaneisenpeptonat. — *Levuretin* ist reine Trockenhefe. — *Serum antiarthriticum* nach GAUBE besteht aus 19,25 g Kal. chlorat., 7,5 Calc. chlorat., 2,75 g Natr. chlorat., 1,875 g Magn. chlorat., 0,625 g Calc. jodat., 10 g Kaseïn und 25 ccm Aq. laurocerasi. — *Silin* ist ein als Hexamethylentetramin citrosilicicum bezeichnetes Urotropinpräparat. — *Tebecin* ist ein zur Behandlung der Tuberkulose bestimmtes Präparat. Zur Darst. desselben wird zunächst aus Massenkulturen von Tuberkelbacillen durch Extraktion mittels verd. A. ein Toxin und aus den entsprechenden Nährböden ein Antitoxin hergestellt. Sodann werden Versuchstiere durch Impfung tuberkulös gemacht, wobei sie an Meliartuberkulose erkranken. Eine zweite Versuchsreihe von Tieren wird darauf so lange mit der alkoh. Toxinlsg. behandelt, bis sie die Impfung mit größeren Mengen der von den infizierten Tieren erhaltenen Meliartuberkulose überstehen. Sodann wird aus den Drüsenorganen und dem Blut dieser imunen Tiere ein Extrakt, das Tebacin, hergestellt. — *Benesol* ist ein Lokalanästhetikum für zahnärztliche Zwecke, bestehend aus einer sterilen wss. Lsg. von β-Eukain, Cocain, Phenol, Menthol, Eukalyptol und Amylnitrit. — *Dysenterietoxin* hat L. ROSENTHAL nach

Analogie des Diphtherietoxins aus Bouillonkulturen dargestellt. — *Phenatin* ist eine Bezeichnung für Phenolphtaleïnpastillen von 0,05 g Gehalt. — *Sangalbumin* ist Bluteiweifs. — *Ursin* ist nach WALJASCHKO entweder eine Mischung aus Chinasäure und citronensaurem Lithium oder chinasaures Lithium. (Pharm. Zeitung **49**. 137. 13/2. 156. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Carl Jene, *Über die Kollodiumwolle des Deutschen Arzneibuchs.* Über den N-Gehalt der nach dem DAB. hergestellten Kollodiumwolle hat Vf. bisher keine Angaben gefunden. Er bestimmte ihn zu durchschnittlich 11,9% N. Die vorgeschriebene Säuremenge berechnet sich bei Verwendung reiner 61%iger HNO_3 und reiner 91%iger H_2SO_4 zu 17,43% HNO_3, 65,0% H_2SO_4, 17,57% H_2O, während die Abfallsäure noch 11,5—12,5% HNO_3 enthielt. Auch bei genauer Innehaltung der Vorschrift hat Vf. noch niemals ein in 1 Teil A. + 7 Teilen Ä. klar l. Präparat erhalten. Bei Neubearbeitung des Arzneibuches hält deshalb Vf. eine Änderung der Vorschrift für angebracht. (Chem.-Ztg. **28**. 61. 20/1. Stuttgart. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.) WOY.

E. Holdermann, *Über Hydrargyrum oxycyanatum.* Bei einem Vers., das *Merkurioxycyanid* selbst darzustellen, machte Vf. die Beobachtung, dafs die vorhandenen Angaben über die Zus. und Darst. des Salzes unrichtig sind. Eine wss. Merkuricyanidlsg. vermag, wie Vf. fand, in der Siedehitze nicht mehr HgO aufzunehmen, als der Formel $HgO \cdot 3Hg(CN)_2$ entspricht. Man gewinnt dieses Salz, mkr. anscheinend monokline, in h. W. ll., in k. W. wl. Prismen, indem man eine h. Lsg. von 27,8 g $HgCl_2$ in etwa 600 ccm W. in ein w. Gemisch von 70 g 15%ig. Natronlauge und 200 ccm W. gieſst, das ausgefällte HgO durch Dekantieren chlorfrei wäscht, mit 300—400 ccm W. anrührt und mit einer Lsg. von 77,8 g $Hg(CN)_2$ in 250 ccm h. W. so lange erhitzt, bis nur noch eine Spur HgO ungel. ist. Man filtriert, dampft auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Kristallausscheidung ein und trocknet im Trockenschrank oder über H_2SO_4. (Arch. der Pharm. **242**. 32—36. 31/1. 1904. [Dez. 1903]. Karlsruhe. Chem. Lab. d. Hilda-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

A. Stutzer, *Agrikulturchemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 149—52. 17/2.) WOY.

R. Thiele, *Beiträge zur Methodik der Bodenforschung. I. Die Bestimmung der Zahl der Mikroorganismen im Boden.* Die Arbeit gibt die Art und Weise an, die es ermöglicht, einen genaueren Einblick selbst in geringere Schwankungen, welchen die Mikroflora des Bodens ausgesetzt ist, zu gewinnen. Zum Abwägen der entnommenen Proben benutzt Vf. eine Vorrichtung, die ein steriles Arbeiten gewährleistet. Die abgewogenen (1 g) Bodenproben werden in steriler physiologischer Kochsalzlsg. durch Schütteln mit Emailleschrot gleichmäfsig aufgeschwemmt. Mit der Fl. werden Verdünnungen verschiedenen Grades hergestellt, und diese Aufschwemmungen mittels einer Serumspritze auf eine Anzahl mit Nährboden beschickter Petrischalen verteilt. Bei dieser Art des Vorgehens traten besonders deutlich die Artenunterschiede zutage, welche in den verschiedenen Jahreszeiten im Boden obwalten, so dafs es gelang, einige der Hauptvertreter zu isolieren. Näheres darüber wird nach Abschluſs der Arbeiten mitgeteilt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 251—55. Abtlg. f. Bodenforsch. Inst. f. landw. Pflanzenproduktionslehre. Breslau.) PROSKAUER.

W. Herzberg, *Flachsprüfungen.* (Vgl. Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **20**. 311; C. **1903**. I. 1273.) Wie aus den mit 33 Flachsproben angestellten Verss. hervorging, konnte ein abschliefsendes Urteil über den Einfluſs künstlicher Düngung auf die Qualität des Flachses nicht gefällt werden. Es wurden daher neue Topfverss. gemacht u. ein Teil des gewonnenen Flachses mit der Hand zu Garn versponnen. Doch war das erhaltene Garn so ungleichmäſsig, daſs Folgerungen aus den Reiſsverss. nicht angängig sind, wenn auch die höchsten überhaupt ermittelten Festigkeitswerte bei dem Garn aus gedüngtem Flachs gefunden wurden. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 91—102. 1903. Berlin. Abteil. f. Papierprüfung.) WOY.

E. Demoussy, *Einfluſs der dem Boden entströmenden Kohlensäure auf die Vegetation.* Früheren Beobachtungen des Vf.s zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 325; C. **1903**. 1. 655) vermögen die Pflanzen aus einem CO_2-Überschuſs der sie umgebenden Atmosphäre beträchtlichen Nutzen zu ziehen. An einer Reihe von Verss. mit Lattichpflanzen weist Vf. jetzt nach, daſs das lebhafte Wachstum, welches die Pflanzen auf den mit Glas bedeckten Beeten der Gemüsegärtner zeigen, nicht allein auf die durch die Gärung des Düngers erzeugte höhere Temperatur, sondern auch auf den Einfluſs der durch den Dünger entw. CO_2 zurückzuführen ist. — Ferner führt Vf. den Nachweis, daſs die Resultate der Verss. von LAURENT (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **11**. Nr. 2; C. **86**. 870) nicht auf die Abwesenheit lebender Mikroben im sterilisierten Boden, sondern auf das Unvermögen des letzteren, CO_2 zu entw., zurückzuführen seien. Es genügte im letzteren Fall, der die Pflanzen umgebenden Atmosphäre die gleiche Zus. zu erteilen, um die gleiche Ernte zu erzielen. Auch scheint, wenigstens beim Lattich, die organische Substanz des Bodens kein direktes Nahrungsmittel für die Pflanzen zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**, 291 bis 293. [1/2.*].) DÜSTERBEHN.

O. v. Czadek, *Versuche über die Eisenaufnahme von Spinat bei Düngung mit Eisensalzen.* Vf. hat gefunden, daſs Spinatpflanzen, die in Töpfen auf einer mit 0,5, bezw. 2% Eisenoxydhydrat gedüngten Erde gezogen waren, einen wesentlich höheren Eisengehalt zeigten, als die Kontrollpflanzen. Der Gehalt der Trockensubstanz an Fe hatte sich von 0,03% auf 0,18, bezw. 0,23% erhöht. Die Eisenpflanzen zeigten anfänglich keine Unterschiede in der Entw., blieben jedoch später gegenüber den Kontrollpflanzen zurück. Durch weitere Verss. soll ermittelt werden, bei welcher Eisendüngung noch eine erhebliche Anreicherung der Pflanzen stattfindet, ohne daſs das Wachstum beeinträchtigt wird. Ein Gemüse, das erhöhte Fe-Mengen in organischer Bindung enthielte, würde für die Eisentherapie sehr wertvoll sein. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 65—67. Februar. Wien. Landw.-bakteriol. u. Pflanzenschutz-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

J. König, *Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten, sowie des Gehaltes gefärbter Lösungen mittels des Diaphanometers.* Die bisher zur Best. von Fll. hergestellten Apparate haben den Übelstand, daſs man bei Anwendung derselben entweder jedesmal eine bestimmte Farbfl. von bekanntem Gehalt (Normalfl.) herstellen muſs, oder daſs die zu untersuchende Fl. einen anderen und fremden Farbenton besitzt als die Normalfl., so daſs eine Vergleichung beider Fll. mehr oder weniger ungenau wird, und daſs sie schliefslich für trübe Fll. gar nicht verwendbar sind. In vielen Fällen ist aber gerade die Best. der Trübungsgrade erforderlich. Auf Vfs. Veranlassung hat die Firma H. KRÜSS in Hamburg

einen neuen, Diaphanometer genannten App. gebaut, dessen Einrichtung u. Handhabung Vf. genau beschreibt. Das Prinzip des App. ist, unter Einschaltung roter und grüner Gläser die Lichtdurchlässigkeit einer Fl. einheitlich zu bestimmen und auf weifses Licht und eine bestimmte Fl.-Säule umzurechnen, wozu Tabellen ausgearbeitet sind. Der App. ist für trübe Fll. verschiedener Färbung ebenso sicher brauchbar, wie für klare Fll. Mit ihm kann die Farbentiefe von Fll., wie Bier, Rotwein bestimmt werden, ferner kann er als Kolorimeter, z. B. zur Best. von NH_3, Fe_2O_3, benutzt werden. Das Arbeiten mit dem App. ist so einfach, dafs es selbst von einem geübten Laien ausgeführt werden kann. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 129—41. 1/2. Münster i. W.) Woy.

O. Mohr, *Brennstoffuntersuchungen*. Vf. teilt das Ergebnis von 25 Analysen von Kohlen, Torf, Koks und Herdrückständen mit. Die kalorimetrisch ermittelten und nach der Verbandformel aus der Elementaranalyse berechneten Heizwerte stimmten meist recht gut überein. Hin und wieder kamen aber auch Differenzen, z. B. bis 166 WE., vor. Hochofengase hatten 10,3% CO_2, 0,0% schwere KW-stoffe, 0,4% O, 25,6% CO, 3,0% H, 0,8% CH_4, 59,9% N als Rest. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 79—80. 6/2. Berlin. Feuertechn. Abteil. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) Woy.

Guido Q. Ruata, *Quantitative Analyse bei der bakteriologischen Diagnose der Wässer*. Vf. bespricht die Miquelsche Methode, durch Verdünnung den Keimgehalt festzustellen, und ändert dieses Verf. nach einigen Richtungen hin ab. Er benutzt Verdünnungen, welche von 1 : 10 bis 1 : 100000 stufenweise aufsteigen, und bereitet aus jeder der 9 Verdünnungen des zu untersuchenden W. Gelatineplatten. Bei der bakter. quant. Analyse eines W. erwies sich die Zahl der entwickelten Kolonien auf den Platten um so vollständiger, je stärker die Verdünnung war; die Zahl nahm also mit der Verdünnung zu. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 220—24. 287—93. Hyg. Inst. Univ. Bologna.) Proskauer.

H. R. Procter, *Einige neue Methoden zur technischen Wasseranalyse*. (Vergl. S. 316). Vf. bespricht die Bestst. der permanenten und temporären Härte, die Wartha-Pfeiffersche Methode, die Best. der CO_2 etc. und die dabei zu beachtenden Fehlermöglichkeiten. Zur Best. der Sulfate empfiehlt Vf. die Wolf Müllersche Methode. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1587; C. **1902**. I. 1306.) (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 8—11. 15/1.) Roth-Breslau.

André Brochet und **Joseph Petit**, *Anwendung des Wechselstromes bei der Elektrolyse*. Die elektrolytische Wirkung eines Wechselstromes ist bereits mehrfach Gegenstand eingehender Unters. gewesen, wobei allgemein festgestellt wurde, dafs 1. die durch diesen bewirkten Rkk. um so stärker hervortreten, je gröfser die Stromdichte, und je kleiner die Wechselzahl ist, und dafs 2. die Elektroden durch Wechselstrom rasch angegriffen und zerstört werden. Vf. benutzte zu seinen Verss. einen annähernd konstanten Wechselstrom von der Frequenz 42. Die von Le Blanc u. Schick angestellten Verss. über die *Auflösung von Cu in KCN* wurden hiermit wiederholt und analoge Resultate erhalten. Aus der Auflösungsgrenze des Cu folgt, dafs die Rk. folgende ist:

$$2Cu + 8KCN + 2H_2O = Cu_2(CN)_2, 6KCN + 2KOH + H_2.$$

Die Ausbeute sinkt anfangs nur langsam; erst bei fast vollständiger Sättigung der Lsg. mit Cu tritt ein rascher Abfall ein. Der Auffassung von Le Blanc, dafs die Auflösung des Cu unter Einw. des Wechselstromes auf der B. eines komplexen Ions beruhe, können die Vff. nicht beipflichten. — Zn und Ni verhalten sich analog

wie Cu, während Pb, Ag, Hg und Cd sich nicht auflösen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 359—61. [8/2.*].) MITTASCH.

F. Pearce und **Ch. Couchet**, *Reduktion durch Wechselstrom.* Die Reduktion höherer Oxydationsstufen hängt von der Natur der Elektroden, sowie von Stromdichte und Wechselzahl ab; bei geringer Stromdichte wird nur eine Auflösung der Elektroden beobachtet. Die von den Vff. untersuchte Reduktion des Eisenalauns ist gering mit Pt-Elektroden, stärker mit Al, Pb, Cd, beinahe quantitativ mit Fe. Bei der *Reduktion von Alkalinitrat* ist die Ausbeute quantitativ mit Cd- und Zn-Elektroden, dagegen fast Null mit Fe, Cu und C. In gleicher Weise kann man auch Cupri- und Merkurisalze, Chromate etc. reduzieren; Nitrobenzol wird in Anilin übergeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 361—62. [8/2.*].) MITTASCH.

M. Lefeldt, *Erfahrungen über Urtitersubstanzen und Normalflüssigkeiten.* Vf. empfiehlt, als Urtitersubstanz für die Acidimetrie sublimierte Oxalsäure (MERCK), als Urtitersubstanz für die Jodometrie Kaliumbijodat zu verwenden und die $^1/_{100}$-n. HCl- und KOH-Lagg. nicht durch Verdünnen der stärkeren Lagg., sondern direkt durch Einstellen gegen Oxalsäurelsg. in Ggw. von Jodeosin zu bereiten. (Pharm. Ztg. **49**. 146—47. 17/2. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Leonor Michaelis, *Über einige Eigenschaften der Nilblaubase.* Vf. hält trotz der Entgegnung von M. HEIDENHAIN (S. 116) auf Grund der früher gemachten Beobachtungen, nach welchen eine verd. alkoh. Lsg. der Nilblaubase blau gefärbt ist, und Zellulose in einer roten Lsg. der Base in Chlf. sich blau färbt, an seiner Ansicht fest, daſs die genannte Base in freiem Zustande in zwei Modifikationen, einer roten und einer blauen, existiert. Wenn man auch zugeben wird, daſs die freie Base durch CO_2 blau gefärbt wird, so zeigt doch die Blaufärbung bei Abwesenheit anderer SS. nicht notwendig die Anwesenheit von CO_2 an. Die freie Base des Nilblaues kann leicht durch Umkristallisieren der durch NaOH aus wss. Lsg. gefällten Base aus h. Amylalkohol rein dargestellt werden. Daſs Lsgg. der freien Base, auch bei völliger Abwesenheit von CO_2 blau gefärbt sein können, zeigen folgende Verss.: 1. Tropft man die rote alkoh. Lsg. der Base in k. A., aus dem vorher durch Einleiten von H_2 in der Wärme die CO_2 ausgetrieben war, so nimmt die Mischung trotzdem blaue Farbe an; d. h. die Lösung der Base in viel A. ist eben blau. Daſs die Blaufärbung auch nicht durch eine im A. vorhandene S., wie HEIDENHAIN vermutet, verursacht wird, geht daraus hervor, daſs auch vollkommen S-freier A. die Base blau färbt; auſserdem müſste die geringe Menge der etwa vorhandenen S. durch die bei der Darst. des freien Nilblaues in Lsg. bleibenden Menge an Kalk oder Baryt neutralisiert werden. 2. Auch W., welches durch Aufkochen und Einleiten von H_2 von CO_2 befreit ist, wird durch die rote Lsg. der Nilblaubase in A. blau gefärbt. 3. Bei der Umsetzung von Nilblausulfat und Soda tritt keine Blaufärbung ein, wie man nach HEIDENHAIN erwarten sollte. — Die Blaufärbung von Porzellan und Zellulose in der roten Lsg. der Nilblaubase in Chlf. annehmen, ist nur bei ersterem Körper durch CO_2 bedingt: denn läſst man die rote Basenlsg. auf Porzellan und Zellulose tropfen, welche sich in einem von CO_2 völlig befreiten Gefäſse befinden, so nimmt trotzdem Zellulose sofort Blaufärbung an, während Porzellan sich erst an der Luft bläut. — Was die Bezeichnung „starre“ Lsg. betrifft, so bemerkt Vf., daſs er dieselbe niemals als eine „echte“ Lsg. aufgefaſst habe, vielmehr zur besseren Erklärung des Vorganges den Namen „Insorption“ gewählt habe. (PFLÜGERs Arch. **101**. 183—190. 29/1. Berlin. I. medizin. Klinik der kgl. Charité; Abteil. für Krebsforschung.) KRÜGER.

Otto Foerster, *Über Maercker-Büringsche Lösung.* Vf. hat noch nie in der

Praxis derartig hohe SiO_2-Gehalte der MAERCKER-BÜRINGschen Lsg. gefunden, wie sie SVOBODA (S. 317) mitteilte, sondern nur 1—6 mg in 100 ccm, von denen doch auch nur ein geringer Teil in die Ndd. übergeht. Allerdings sind Vfs. Gefäße infolge jahrelangen Gebrauches sozusagen ausgelaugt u. geben daher nur geringe Mengen ihrer Bestandteile an ihren Inhalt ab. Gleichwohl ist es ratsam, nur so viel Lsg. herzustellen, als in etwa 14 Tagen verbraucht wird. Die Angreifbarkeit des Glases kann bei Büretten, die beständig mit Lsg. gefüllt sind, zu bedeutenden Fehlern führen. Vf. hat nach jahrelangem Gebrauch eine Vergrößerung einer 50 ccm-Bürette bis auf nahezu 51 ccm beobachtet. (Chem.-Ztg. **28**. 147. Dahme. Landw. Vers.-Stat.) WOY.

Edward H. Keiser und **S. W. Forder**, *Eine neue Methode zur Bestimmung von freiem Kalk und von sogenanntem „totgebranntem" Kalk.* Nach den bisherigen Methoden kann der freie Kalk in Portland-Zementen, basischen Phosphatschlacken, käuflichem Ätzkalk etc. nicht quantitativ bestimmt werden, weil diese Substanzen neben freiem Kalk basische Ca-Verbb. (Silikate, Aluminate) enthalten, die durch W. unter B. von $Ca(OH)_2$ zers. werden. Vff. beschreiben eine Methode, die darauf gegründet ist, daß sich der freie Kalk fast augenblicklich mit W. verbindet, während die basischen Silikate weit langsamer W. aufnehmen. 0,2—0,5 g der Substanz werden zunächst durch Erhitzen im Platintiegel, bei Zementen in der Gebläseflamme von der Feuchtigkeit und CO_2 befreit und nach dem Erkalten im Exsikkator wieder gewogen. Dann werden einige Tropfen frisch ausgekochtes, destilliertes W. zugefügt u. der Tiegel zunächst in eine kleine Porzellanschale u. dann in eine Schutzhülse mit aufschraubbarem Deckel und Ein- und Auslaßrohr aus Messing gestellt. Das Gewinde der Schutzhülse wird durch etwas Bleiweiß u. Öl gedichtet u. diese dann in einem kupfernen Luftbad 30 Minuten lang auf 85° erhitzt. Dann wird ein langsamer Strom von Luft, die vollkommen von CO_2 und W. befreit worden ist, durch den App. geleitet und die Temperatur auf 185° gesteigert. Nach 30 Minuten wird der App. auseinandergenommen und der Tiegel im Exsikkator erkalten gelassen u. gewogen. Die Gewichtszunahme ist das Gewicht der zur Überführung des freien CaO in $Ca(OH)_2$ erforderlichen Wassermenge.

Die Methode wurde an CaO aus isländischem Doppelspat erprobt. Mit Hilfe derselben läßt sich leicht der Umfang, in dem käuflicher Kalk durch Feuchtigkeit und CO_2 angegriffen worden ist (durch Best. des gebundenen W. vor u. nach dem Glühen) sowie der Wert von Kalkstein für die Darst. von Kalk bestimmen.

Es wird allgemein angenommen, daß Kalk, der auf sehr hohe Temperaturen erhitzt worden ist, die Fähigkeit, W. zu binden, verliert (vgl. DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie II. 2. 294) ZULKOWSKI nimmt für „totgebrannten" Kalk die Formel $Ca<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Ca$ (Thonind.-Ztg. **1902**) an. Vff. haben gepulverten isländischen Doppelspat der Hitze des elektrischen Flammenbogens ausgesetzt und fanden, daß sich der auf so hohe Temperaturen erhitzte Kalk zwar langsamer (infolge der bedeutenden Verringerung von Oberfläche u. Porosität), aber vollkommen löscht. Bei gewöhnlicher Temperatur sind zu vollkommenem Löschen 24 Stdn., bei 85° 2 Stdn. erforderlich. Die Widerstandfähigkeit des käuflichen Kalkes beruht wahrscheinlich auf der Ggw. von Verbb. des CaO mit SiO_2 u. Fe_2O_3, die durch W. sehr langsam zers. werden.

Das Verhalten der Calciumsilikate bei der Hydratation wurde an synthetischen Verbb. untersucht, die aus reinem CaO u. SiO_2 durch Zusammenschmelzen in den Verhältnissen $CaO \cdot SiO_2$, $2(CaO) \cdot SiO_2$, $2^1/_2(CaO) \cdot SiO_2$, $3(CaO) \cdot SiO_2$ u. $4(CaO) \cdot SiO_2$ dargestellt worden waren. Die Silikate, welche weniger als 3 Mol. CaO auf 1 Mol. SiO_2 enthalten, werden von W. nur sehr langsam angegriffen, und der freie Kalk

läfst sich deshalb nach der angegebenen Methode bei Ggw. von Di- u. Tricalciumsilikaten, wie sie in den Portland-Zementen als vorhanden angenommen werden, bestimmen. Mono-, Di- u. Tricalciumaluminate dagegen, die ebenfalls synthetisch dargestellt und untersucht wurden, verhalten sich bei 30 Minuten langer Einw. von 85° warmem W. wie freier Kalk. Beim Monocalciumaluminat spricht das Resultat sogar dafür, dafs nicht nur CaO, sondern auch Al_2O_3 Hydratwasser aufnimmt. Bei der Best. der freien CaO mufs deshalb auf die Ggw. von Calciumaluminaten Rücksicht genommen u. die von diesen aufgenommene Wassermenge in Abzug gebracht werden. — Die Methode wurde schliefslich an Zement u. an Gemischen von Zementen mit CaO erprobt. Aus den Resultaten schliefsen Vff., dafs bei der Hydratation eines Portland-Zements die über 3% betragende Wasseraufnahme durch die Ggw. von freiem CaO bedingt wird, falls der Al_2O_3-Gehalt 10% nicht übersteigt. (Amer. Chem. J. **31**. 153—62. Febr. 1904. [Okt. 1903.] St. Louis. Chem. Lab. Washington-Univ.) ALEXANDER.

Em. Lecocq, *Eine neue Reaktion des Molybdäns.* CAZENEUVE hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 346; C. **1900**. II. 688) das Diphenylcarbazid als ein sehr empfindliches Reagens auf gewisse Metalle, z. B. Cu, Hg, Fe, empfohlen. Vf. hat das Verhalten des Molybdäns gegen dieses Reagens geprüft. Gibt man einen Tropfen einer alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazid zu einer durch 2—3 Tropfen konz. HCl angesäuerten Lsg. von Na- oder NH_4-Molybdat in 30—40 ccm W., so tritt ein prachtvolles Indigo-Violett auf, das auf weiteren Zusatz des Reagens immer stärker violett wird, bis sich ein gleichfarbiger Nd. ausscheidet. Ein Überschufs von konz. SS. oder Alkalien zerstört die Färbung. Die Rk. zeigt noch 7 mg NH_4-Molybdat im Liter an. Während Cu u. Hg ebenso gut mit einer Lsg. des Carbazids in Bzl. reagieren, gibt Molybdän nur mit der alkoh. Lsg. eine Färbung. Wo, Ti und Vd geben gar keine Färbung. Je älter die alkoh. Lsg. ist, desto besser tritt die Färbung ein, was Vf. zu der Vermutung brachte, dafs eine zwischen dem A. und dem Diphenylcarbazid entstehende Verb. an der Rk. beteiligt ist. Das scheint in der Tat der Fall zu sein, denn mit dem Ersatz des Äthylalkohols durch andere Alkohole der Fettreihe geht die entstehende Färbung stetig in Rot über. Methylalkohol gibt indigoblaue, Äthylalkohol eine indigoviolette, Propylalkohol violette, Butylalkohol violettrote, Amylalkohol schön rote Farbe. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 412—14. Nov.—Dez. 1903.) WOY.

M. Tarugi, *Die Hydroxylaminsalze in der qualitativen Analyse.* (Vergl. Gaz. chim. ital. **33**. II. 171; C. **1903**. II. 1475.) Die Anwendung der Hydroxylaminsalze in der allgemeinen Analyse ist ähnlich der der Hydrazinsalze nach Vf. durchaus nicht angängig und gewährt bei der Trennung der einzelnen Elemente absolut keine Vorteile. Die Verss. ergaben, dafs, entgegen KNOEVENAGEL und EBLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3055; C. **1902**. II. 1150) eine Reduktion zu Platin nicht eintritt. In verdünnteren Lsgg. von $PtCl_4$ scheidet sich auf Zusatz einer ammoniakalischen Hydroxylaminchlorhydratlsg. überhaupt keine unl. Verb. ab, in konz. Lsgg. entsteht beim Erwärmen unter gleichen Bedingungen die von UHLENHUTH (LIEBIGs Ann. **311**. 117. 235; C. **1900**. I. 12. 556) beschriebene *Verb.* $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$, unter anderen Bedingungen bei Überschufs der Pt-Lsg. durch Reduktion derselben zu einem Platinosalz, das von MAGNUS (POGGENDORFFs Ann. **14**. 242) beschriebene dunkelgrüne Prod., bezw. Gemische dieser Verbb. ev. auch noch mit dem Ammoniumplatinchlorid, falls es z. B. an Hydroxylaminchlorhydrat fehlt. Wenn man darnach bei Ggw. von nur Platinverbb. allenfalls den Gang der Rk. vorherbestimmen könnte, so ist das ganz unmöglich bei Ggw. von Au- oder Hg-Salzen und eine analytische Best. des Platins auf diesem Wege völlig ausge-

schlossen. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 449—54. 20/1. 1904. [24/6. 1903] Pisa. Pharmazeut.-chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Herm. Ley, *Eine neue Weinsäure-Bestimmungsmethode.* Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des Zinktartrats in einem Gemisch gleicher Teile Essigsäure und 96%ig. A. Zur Best. der freien Weinsäure verfährt man derart, daſs man die S. in wenig W. oder A. löst, die Lsg. erhitzt, mit einer alkoh. Zinkacetatlsg. versetzt, nochmals erhitzt, 100—150 ccm A. und 5 ccm 50%ig. Essigsäure zugibt, das Ganze 10 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, den Nd. absaugt, mit A. auswäscht und glüht. Zur Best. der Weinsäure im reinen Weinstein wird dieser in möglichst wenig h. W. gel., die Lsg. mit einer 5%ig. wss. Zinkacetatlsg. versetzt, eine Minute lang auf freier Flamme erhitzt und dann nach Zusatz von 100—150 ccm A. und 5 ccm Essigsäure wie oben weiter behandelt. In analoger Weise wird der Weinsäuregehalt im rohen Weinstein bestimmt, doch ist beim Digerieren desselben mit Kaliumcarbonatlsg. ein unnötiger Überschuſs an letzterer zu vermeiden. Bei den letztgenannten Bestst. fielen die Resultate etwas höher aus, als nach der gewöhnlichen Methode. (Pharm. Zeitung **49**. 149. 17/2. Elberfeld.) DÜSTERBEHN.

G. Bens, *Die Bestimmung der löslichen Kohlehydrate in Nahrungsmitteln.* Vf. schlägt vor, das Verf. der „Vereinbarungen" zur Best. der l. Kohlehydrate in Nahrungsmitteln dahin abzuändern, daſs an die Stelle einer einstündigen Digestion oder ½-stündigen Ausschüttlung eine 24-stündige Digestion tritt. Denn bei der alten Vorschrift gingen nicht alle wirklich l. Stoffe in Lsg., was sich besonders auffallend bei den diastasierten Nährmitteln zeige, die nach einstündiger Digestion ganz wertlose Zahlen lieferten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **7**. 89—90. 15/1. Heilbronn. Städt. Unters.-Amt.) WOY.

H. Witte, *Die gewichtsanalytische Stärkebestimmung von G. Baumert und H. Bode angewandt auf Mehl und Handelsstärke.* Die Methode von BAUMERT u. BODE (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1074; C. **1900**. II. 1134) gab bei einer Nachprüfung durch BEHREND und WOLFS (Z. f. angew. Ch. **14**. 461; C. **1901**. I. 1435) für Kartoffeln sehr genaue, für Weizen und Mais aber zu niedrige Werte. Vf. hat die Methode für die Stärkebest. in Weizenmehl und Handelsstärke bearbeitet. Man rührt je 1 g der durch ein Haarsieb verriebenen Substanz in einem 100 ccm-Porzellanbecher mit wenig W. fein an, reibt den benutzten Glasstab, wenn nötig, mit etwas Asbest ab, füllt zu ¾ mit Wasser auf u. erhitzt mit aufgesetztem Deckel 2 Stdn. im Dampftopf bei 4 Atmosphären = 155°, Reis und Mais bei 4½ Atmosphären = 160°. Alsdann spült man den Inhalt beider Becher in eine geräumige Kochflasche, in der sich einige Zinkspäne befinden, über, kocht 10 Min., spült in einen 500 ccm-Kolben über und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. Man filtriert an der Saugpumpe durch ein nicht zu dickes Asbestplattenfilter unter Beseitigung des ersten Filtrats, bringt vom Filtrat 100 ccm in ein Becherglas, versetzt mit 5 ccm 10%iger NaOH und etwa 1 g fein flockigem Asbest, fällt durch 100 ccm 96%igem A. und verrührt gut mit einem Glasstabe. Man läſst kurze Zeit absetzen u. filtriert das Überstehende durch ein weites Asbestfilterrohr mittels der Saugpumpe ab. Den Rückstand bringt man mit 25 ccm Weingeist + 15 ccm W. (= 60%iger A.) in das Röhrchen und wäscht, unter Auswischen des Glases mit einer Federfahne, nacheinander mit 25 ccm A. + 15 ccm W., 25 ccm A. + 10 ccm W. + 5 ccm HCl (10%), 25 ccm A. + 15 ccm W., 25 ccm A., zuletzt etwas Ä. aus, wobei man mit dem Glasstabe den Nd. im Röhrchen öfter aufrührt u. zum Schluſs den Glasstab, nachdem der Nd. leicht zusammengedrückt ist, mit der Federfahne im A. abwischt. Nach scharfem Absaugen werden die Röhrchen in einem Luftbade bei etwa 120°

unter Hindurchsaugen eines langsamen, durch H_2SO_4 getrockneten Luftstromes getrocknet, was in etwa 20 Min. bereits vollkommen erreicht ist. Die Röhrchen werden dann nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen, die Stärke wird im Luft-, bezw. Sauerstoffstrome verbrannt und die Röhrchen nach dem Erkalten im Exsikkator wieder gewogen. Die Differenz × 500 = % Stärke. Von Weizenstärke werden 2 g in einem Becher behandelt, die Lsg. wird auf 250 ccm aufgefüllt, und davon werden je 20 ccm + 5 ccm NaOH mit 120 ccm A. von 96% — die Mischung enthält dann etwa 80%igen A. — gefällt; zum Auswaschen nimmt man 25 ccm Alkohol + 5 ccm Wasser, bezw. 5 ccm HCl (entsprechend 80%igem Alkohol) Faktor ist 625. Kartoffelstärke wird genau wie Weizenstärke behandelt. Für sie genügt auch schon ein Druck von $3^1/_2$ Atmosphären. Die so isolierte Stärke ist frei von Dextrinen und N-Substanzen. Der nach Best. aller anderen Bestandteile des Untersuchungsobjektes verbleibende Rest stimmte mit den durch das beschriebene Verf. erhaltenen Stärkewerten sehr gut überein. Bei Handelsstärke war die Übereinstimmung mit dem Ergebnis der kolorimetrischen Methode von DENNSTEDT und VOGTLÄNDER (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 7; C. **95**. II. 322) gleichfalls eine sehr gute, bei Mehlen zeigte sich aber eine konstante Differenz von etwas über 4%. Auf Grund verschiedener Verss. kommt Vf. zu der Überzeugung, daſs diese Differenz durch eine bisher noch nicht näher bekannte Zwischensubstanz zwischen Stärke und Zucker verursacht wird. Diese Substanz steht der Stärke offenbar so nahe, daſs sie auf chemischem Wege mit den heutigen Mitteln nicht getrennt werden kann, ist andererseits doch schon so weit physiologisch oder chemisch verschieden, daſs sie die charakteristische Blaufärbung mit Jod nicht mehr gibt. Bei der sauren Gärung dürfte diese Substanz in l. Form übergeführt und ausgewaschen werden, daher die Übereinstimmung beider Methoden in Handelsstärken. Hierher scheint auch die Beobachtung zu gehören, daſs Mehl, welches längere Zeit mit W. angerührt stehen gelassen war, bei der Stärkebest. niedrigere Ergebnisse lieferte. Zur Erzielung guter Ergebnisse ist die genaueste Innehaltung der gegebenen Vorschrift erforderlich. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **7**. 65—77. 15/1. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) WOY.

H. Lührig, *Zur Beurteilung von Eierteigwaren.* Die von JUCKENACK bei seiner Methode (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 1; C. **1901**. I. 520) benutzten Mittelwerte sind von BEYTHIEN und WRAMPELMEYER (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **4**. 145; C. **1901**. I. 762) als nur mit Vorsicht anwendbar bezeichnet worden, da die bei der Beurteilung zu berücksichtigenden Substanzgruppen sehr groſsen Schwankungen ausgesetzt seien. Vf. hat 15 Proben von Weizenmehlen und Griesen, wie sie in einer Chemnitzer Fabrik zur Nudelfabrikation dienen, und eine Sorte Teigwaren analysiert, und dabei gefunden:

Unterss. von:	W. %	In der Trockensubstanz				
		Asche. %	Gesamt-Phosphorsäure. %	Lecithin-Phosphorsäure. %	Stickstoffsubstanz. %	Ätherextrakt. %
Mittel	14,39	0,63	0,2817	0,0229	14,17	1,06
Höchster Wert .	16,99	0,94	0,3529	0,0262	15,55	1,42
Niedrigster Wert	11,94	0,47	0,2103	0,0168	11,84	0,46

Vf. schlieſst hieraus ebenfalls, daſs den Werten für Mineralsubstanz, Gesamtphosphorsäure und Stickstoffsubstanz für die Beurteilung der Frage nach der Menge des Eizusatzes nur eine untergeordnete Bedeutung beizumessen ist, da die

Schwankungen der Rohstoffe bereits derartige sind, daſs ein sicherer Rückschluſs nicht gezogen werden kann, Lecithin-P_2O_5 und Ätherextrakt aber eine sichere Grundlage für die Berechnung der Eisubstanzmenge bilden. Zur Isolierung der Lecithin-P_2O_5 benutzt Vf. nicht den Soxhletapp. Eine dünnwandige, etwa 35—40 g fassende und 10 cm hohe, beiderseits offene Glasröhre, die am unteren Ende mit einer Einschnürung versehen ist, wird mit Seidengaze und 2—3 Lagen entfettetem Filtrierpapier überbunden, eine entsprechende Menge der getrockneten und feingepulverten Substanz hineingebracht, letztere mit einem Wattebausch bedeckt, und die Hülse in einem geeigneten Glasextraktionsapparat erst mit wasserfreiem Ä. 12 Stunden lang, dann während 13 Stunden mit absolutem A. behandelt. Hierbei erhält Vf. durchschnittlich 6,5—8 mg mehr Lecithin-P_2O_5 für 100 g Trockensubstanz als bei gleichlanger Behandlung im Soxhletapp. Welche Rolle die Verkleisterung der Substanz beim Trocknen auf die Ausziehbarkeit der P_2O_5 hat, ist noch nicht ganz aufgeklärt. 6 Eier hatten bei 47,7—60,0 g Gesamtgewicht 15,0—20,0 g Eigelb mit 4,31—6,43 g Ätherextrakt (Durchschnitt 5,05 g) und 0,1485—0,1985 g Lecithin-P_2O_5 (Durchschnitt 0,1680 g), während Juckenack als Durchschnitt 0,1316 g Lecithin-P_2O_5 für 1 Gelbei rechnet. Die Juckenacksche Tabelle dürfte daher wohl stets nur zu Gunsten der Fabrikanten benutzt werden.

Bei längerer Erhitzung der Eiersubstanz auf Temperaturen, die 100° nicht wesentlich übersteigen, geht die durch Ä. l. P_2O_5 etwas zurück, die in A. l. P_2O_5 steigt aber entsprechend, so daſs durch Erhitzung die Werte für die Gesamt-Lecithin-P_2O_5 unverändert bleiben. Über 140° aber zerfallen die Lecithalbumine, so daſs bei einer Erhitzung auf 180° nur noch $^2/_5$ der vorhandenen Lecithin-P_2O_5 in Lsg. ging.

Die Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittel-Chemiker hat beschlossen, als Eierteigware nur ein Erzeugnis anzusehen, bei dessen Herst. auf 1 Pfund Mehl die Eimasse von mindestens zwei Eiern durchschnittlicher Gröſse Verwendung fand, andererseits aber als niedrigsten Wert der Lecithin-P_2O_5 0,045% angenommen. Da diesem Werte nur $^3/_4$ Ei entsprechen würde, so sieht Vf. in dem Beschlusse einen Widerspruch, der je eher je besser wieder fortgeschafft werden sollte. Bei Beurteilung einer undeklarierten künstlichen Färbung möchte Vf. einen Unterschied gemacht sehen, ob eine wirkliche Eierteigware gefärbt ist, was nur eine weitere Schönung sein würde, oder ob einer Wasserware durch Färbung der Schein einer besseren Beschaffenheit gegeben wird. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. 7. 141—51. 1/2. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) Woy.

C. Niegemann, *Über die Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in Leinölen.* Vf. hat 18 reine Leinöle untersucht. Sie hatten D. 0,9275—0,9340, Jodzahl nach Hübl bei 6-stündiger Einwirkung und 75% Jodüberschuſs mit 12—14 Stdn. alter Jodlsg., 161,6—180,5, Verseifungszahl 181,2—196,0, sowie 0,74—2,15% Unverseifbares, im Durchschnitt 1,35%. Zwei Leinöle mit einem Gehalt von 1,97 und 2,01% Unverseifbarem waren gerade die besten Öle. Vf. dampft 5 g Öl in einer Porzellanschale mit 25 ccm alkoh. NaOH (80 g Ätznatron : 1 l) auf schwach sd. Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches ein, löst in wenig sd. W., spült mit möglichst wenig W. in einen Scheidetrichter über, läſst erst völlig erkalten und schüttelt erst dann die Seifenlsg. gelinde mit Ä. durch. Nach etwa dreimaligem Durchschütteln mit 20—30 ccm Ä. ist das Unverseifbare ganz ausgezogen. Die vereinigten Auszüge schüttelt man eben so oft mit je 20 ccm W. aus, stellt die äth. Lsg. in einem trockenen Kolben mindestens 4 Stunden beiseite, gieſst von dem an den Wandungen haftenden W. ab, destilliert den Ä. ab und trocknet bei 105 bis 110° bis zum bleibenden Gewicht. Bei Firnissen unterstützt man die Schichten-

trennung, wenn nötig, durch Zusatz einiger Tropfen A., aber nicht mehr. (Chem.-Ztg. **28**. 97. 30/1.) Woy.

J. Weirich u. **G. Ortlieb**, *Über den quantitativen Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen.* Vff. haben gereinigte und getrocknete Traubenkerne nach Schulze (Ztschr. f. physiol. Ch. **15**. 406; C. **91** II. 36) mit Ä., PAe. und absol. A. bei 45—50° ausgezogen. Die Kerne hatten bei 2,51% Mineralbestandteilen 0,3488% Gesamt-P_2O_5 und 0,2854% Lecithin, von dem 0,0360% durch Ä. und PAe. ausziehbar waren, 0,2498% durch A. Ein Thyrawein mit 0,095% P_2O_5 wurde mit Seesand bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur in eine pulverförmige M. übergeführt und mit absol. A. ausgezogen. Im Auszug wurden bei drei Verss. 0,3468—0,3571 g Lecithin pro Liter Wein ermittelt, d. h. die in A. l. Menge P_2O_5 ist auf Lecithin umgerechnet worden. Vff. glauben, daſs beim Gären kernreicher Trauben Lecithin aus den Kernen in den Wein übergeht. Sie haben die im Wein vorhandene organische P-Verb. auch deshalb als Lecithin angesprochen, weil augenscheinlich mit zunehmendem P-Gehalt auch der N-Gehalt des Weinextraktes steigt und umgekehrt. Vff. schreiben diesem Lecithin die besondere Wirkung der Krankenweine zu. Bei Beurteilung von Krankenweinen sollte also vor allem der Phosphorsäuregehalt geprüft u. die Anwesenheit von organisch gebundenem Phosphor festgestellt werden. (Chem.-Ztg. **28**. 153—54. 17/2. Straſsburg i/E.) Woy.

J. M. A. Hegland, *Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn.* Man kocht den zu untersuchenden Harn mit überschüssiger Fehlingscher Lsg. und bestimmt den Überschuſs an letzterer durch Titrieren mit Ferrocyankalium in essigsaurer Lsg. Die Ferrocyankaliumlsg. wird zweckmäſsig so eingestellt, daſs sie übereinstimmt mit einer $^1/_2$%ig. Glucoselsg., d. h. daſs das Volum der zum Niederschlagen einer bestimmten Menge Cu-Lsg. erforderlichen Ferrocyankaliumlsg. das gleiche ist wie das Volumen einer zum Zersetzen derselben Cu-Lsg. erforderlichen $^1/_2$%ig. Glucoselsg. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 133—37. 13/2. Utrecht.) Henle.

Julius Tóth, *Zur Bestimmung des Nikotins.* Pontag hat (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **6**. 673; C. **1903**. II. 729) Vfs. Methode der Nikotinbest. (Chem.-Ztg. **25**. 610; C. **1901**. I. 973) ungünstig beurteilt. Vf. teilt Vergleichsanalysen mit, in denen seine Methode mit der von Kissling sehr gute Übereinstimmung ergeben hat, und weist auf Grund dessen die Pontagsche Kritik zurück. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **7**. 151. 1/2. Budapest.) Woy.

Ed. Nihoul u. **L. Van de Putte**, *Über die in Gerbstofflösungen vor sich gehenden Umwandlungen.* Wie Vff. S. 548 gezeigt haben, wirken salzhaltige WW. bei Extraktion von Gerbmaterialien hauptsächlich in der Weise schädlich, daſs sich Gerbstoff in Nichtgerbstoff umwandelt, teils aber auch durch Fällung erdalkalischer Tannate. Die vorliegende Arbeit bezweckt die Feststellung, wie sich mit dest. W. hergestellte Gerbstoffauszüge beim Stehen verhalten. 27 g Eichenrinde, 17,8 g Fichtenrinde, 17,5 g Sumach wurden je mit dem Kochschen App. durch dest. W. ausgelaugt. Die letzten Auszüge wurden so weit eingedampft, daſs je 1 l Lsg. erhalten wurde. Diese Lsg. wurde durch Papierfilter filtriert, die ersten 100 ccm verworfen. Das gut gemischte weitere Filtrat wurde sofort analysiert, ferner je 150 ccm mit 150 ccm dest. W. verd., einmal wieder sofort analysiert, ferner nach dreitägigem Stehen, und zwar ohne jeden konservierenden Zusatz, nach Zugabe von Thymol und nach Sterilisation. Schon infolge der Verdünnung wurde bis 0,73% weniger Gesamtextrakt gefunden, als wie ohne Verdünnung, u. zwar an organischer

Substanz, so daſs diese bei Eindampfung gröſserer Flüssigkeitsmengen irgend wie verloren zu gehen scheint. Nach dreitägigem Stehen stieg der Verlust an Extrakt bei Eiche auf 1,33%, bei Fichte auf 2,00%, bei Sumach aber betrug der Unterschied gegen die gleich vorgenommene unverd. Analyse nur 0,22%. Bei Eiche entfiel er gleichmäſsig auf Gerbstoff und Nichtgerbstoff, bei Fichte fast nur auf Gerbstoff. Bei Sumach hatte dieser um 1,50% ab-, der Nichtgerbstoff um 1,26% zugenommen. Bei Thymolzusatz blieb der Eichenauszug fast unverändert, bei Fichte aber waren fast die gleichen Umsetzungen vor sich gegangen, wie ohne Thymolzusatz, bei Sumach in nicht ganz so hohem Grade. In der sterilisierten Fl. hatte der Gerbstoff um 0,90% ab-, der Nichtgerbstoff um 0,65% zugenommen, während der Gesamtrückgang an Extrakt nur 0,31% betrug. Bei Fichte waren die entsprechenden Zahlen —2,33%, +0,81%, —1,48% bei Sumach —1,53%, +1,01%, —0,29%.

Aus dieser Beobachtung folgern Vff. für die Gerbstoffanalyse, daſs zur Erreichung gleicher Zahlen seitens verschiedener Analytiker auch Menge der verarbeiteten Substanz und Vol. der Lsg. genau gleich genommen werden müssen, ferner die Best. sofort nach Herst. der Lsg. erfolgen und jede Erhitzung vermieden werden muſs. Während die Zers. beim Stehen bei Eichenextrakt hauptsächlich auf eine Tätigkeit von Mikroorganismen, erst in geringerem Grade auf enzymatische Prozesse zurückführbar sein dürfte, sind letztere ganz augenscheinlich bei Fichte an erster Stelle wirksam, während bei Sumach fast nur eine Umwandlung von Tannin in Nichttannin erfolgt. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 390—98. Nov.-Dezbr. [12/11.*] 1903. Lüttich.) Woy.

Technische Chemie.

Ferd. Trögler, *Die technische Verarbeitung des Alaunsteins von Beregászsz (Ungarn) auf Alaun und schwefelsaure Tonerde.* In 14 Jahresdurchschnitten hatte der verarbeitete Alaunstein 23,6—46,4% SiO_2, 20,6—29,0% SO_3, 19,7—29,8% Al_2O_3, 5,7—7,8% K_2O, 4,0—10,9% H_2O. Auf SiO_2-freie Substanz berechnet, ist die Zus. recht gleichmäſsig, etwa 39% Al_2O_3, 38% SO_3, 10% K_2O, 12,6% H_2O. Das auf 5 mm Korngröſse gebrachte Material wird bei 700—830° 4 Stunden lang in 8 cm hoher Schicht geröstet, wobei etwa 4% H_2SO_4 verloren gehen. Der geröstete Stein wird nun in ausgebleiten Holzbottichen mit etwa 55—56% des Rohsteingewichtes H_2SO_4 von 34° Bé. behandelt und dann mit h. W. ausgelaugt. Die höchste Ausbeute = 95,4% wurde bei einer Konzentration der Lauge von 36° Bé. erreicht. Beim Abkühlen scheidet sich Alaun aus. Die Weiterverarbeitung desselben, sowie die des in der Mutterlauge verbleibenden Tonerdesulfats geschieht in üblicher Weise. Die überschüssige H_2SO_4 der Mutterlauge wird am besten mit Kalkhydrat neutralisiert. Zum Schluſs gibt Vf. eine eingehende Kostenaufstellung des ganzen Verf. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 1—8. 1/1. und 29—32. 15/1.) Woy.

Chr. Dralle, *Glasindustrie.* Bericht über Neuerungen im Jahre 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 121—23. 6/2.) Woy.

Albert Neuburger, *Die Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege.* Das Jahr 1900 bedeutet für die Elektrometallurgie des Eisens einen Wendepunkt. In ihm ist es Stassano, sowie Héroult fast gleichzeitig gelungen, im Groſsbetrieb Stahl in zufriedenstellender Weise elektrometallurgisch herzustellen. Stassano berechnet auf Grund der Erzanalyse die Zuschläge, wobei die Schlacke möglichst die Formel SiO_2 + 4 Basis erhalten soll, formt das feingepulverte Material mittels

hydraulischer Pressen und Teer zu Briketts und behandelt sie in einem besonders konstruierten elektrischen Ofen. Ein Ofen neuester Bauart hat bei einem Energieverbrauch von 120—140 Kilowatt eine Tagesproduktion von 2500—3000 kg. Der erzeugte Stahl hat im Mittel folgende Zus.: 99,684% Fe, 0,094% Mn, 0,029% Si, 0,061% S, 0,017% P, 0,102% C. Durch Zuschlag anderer Erze zu den Briketts kann jede beliebige Stahlsorte erzeugt werden. So hatte ein Chromstahl 1,51% C, 0,26% Mn, 1,22% Cr. Die Tonne Stahl kommt in Darfo auf 75 M Herstellungskosten.

Héroult nimmt die elektrische Reduktion der Erze in einem App. vor, der am besten als „elektrische Bessemerbirne" bezeichnet werden kann, und der zur Herst. aller möglichen Sorten von Stahl und Stahllegierungen, aber auch von Roheisen benutzt wird. Beim Prozeſs Harmet kommen 3 verschiedene Öfen in Anwendung, von denen der erste zur Schmelzung des Erzes, der zweite zur Reduktion der geschmolzenen Oxyde und der dritte zur Gewinnung von Flußeisen, resp. Stahl dient. Weitere Verff. sind die von Keller, Gjelin, Girod. Alle diese Prozesse eignen sich an erster Stelle für Länder, die reich an Wasserkräften und arm an Erzen sind. Das Verf. Neuburger-Minet will die in Abgasen der Holzöfen zu Gebote stehende Energie ausnutzen. Von amerikanischen Verff. erwähnt Vf. die Prozesse Conley und Ruthenburg. Zur Erläuterung des Vorgetragenen dienen zahlreiche Abb. (Z. f. angew. Ch. **17**. 104—12. 22/1. u. 129—40. 29/1. Berlin.) Woy.

Léon Guillet, *Konstitution und Eigenschaften der Vanadinstahle.* Untersucht wurden Vanadinstahle von 0—10% Vanadin und 0,2, bezw. 0,8% C. Aus der mikrographischen Unters. folgt, daſs drei Gruppen Stahle zu unterscheiden sind, deren mechanische Eigenschaften näher beschrieben werden. Nur Stahle mit weniger als 7% V können technische Verwendung finden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 367—69. [8/2.*].) Mittasch.

Kurt Pietrusky, *Das Bettssche elektrolytische Verfahren zum Reinigen von Blei.* Das Bettssche Verf. hat den groſsen Vorteil, ein völlig wismutfreies Blei zu liefern. Als Anode dient das zu reinigende Blei, als Kathode bleiplattierte u. paraffinierte Eisenbleche, als Elektrolyt eine Lsg. von kieselfluorsaurem Blei, der etwas Leim oder Gelatine zugesetzt wird, wodurch sich das Blei fest u. dicht auf der Kathode absetzt. Zur Herst. des Elektrolyten läſst man 35%ige Flußsäure erst über Quarz, dann über Bleiweiſs laufen u. filtriert vom ausgeschiedenen Bleisulfat u. Bleifluorid ab. Das verarbeitete Rohblei hatte in 7 Proben, 0,0055—0,0380% Fe, 0,13—0,636% Cu, 0,40—0,87% Sb, 0—0,0474% Sn, 0,312% As, 0,6082—1,2014% Ag, 40,0085 bis 0,0151% Au, 97,90—98,45% Pb. 10 Proben raffiniertes Blei hatten 0,0003—0,0020% Cu, bis 0,0008% As, 0,0005—0,0066% Sb, 0,0003—0,0046% Fe, 0,0035—0,0049% Sn, 0,14—0,47 Unzen Ag pro Tonne. Jedes Fällungsgefäſs vermag bei einem Strom von 4000 Amp. 750 Pfund raffiniertes Blei pro Tag zu liefern. (Österr. Chem Ztg. 7. 32—33. 15/1. 1904. [Dez. 1903.] Chicago.) Woy.

Edmund O. von Lippmann, *Rübenzuckerfabrikation.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 79—82. 27/1.) Woy.

Eugène Sellier, *Über die Einwirkung des Kalkes auf gewisse Stickstoffsubstanzen des Rübensaftes.* In der von Andrlík (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 928; C. **1903**. II. 1095) veröffentlichten Studie über die Saturation vermiſst Vf. genauere Angaben über das zur Best. des „ammonisierbaren" N, der zur Berechnung des schädlichen N dient, benutzte Verf. Nach dem, was Andrlík darüber angibt, ist zu vermuten, daſs das Verf. nicht einwandsfrei gewesen ist. Die von Andrlík gezogenen Schluſs-

folgerungen können daher einstweilen nicht als endgültig angesehen werden. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 760—62. Januar.) MACH.

H. Pellet, *Über die Bestimmung der Reinheit des Rübensaftes.* Vf. spricht der nach KRAUSE bestimmten Reinheit des Rübensaftes, die nach HERRMANN (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 485; C. **1903**. II. 263) für die Beurteilung der Reinheit des Diffusionssaftes gut verwendbar sein soll, jeden Wert ab, da die Abweichungen viel zu groſs sind. Da der Gehalt der frischen Schnitzel bei normalen Rüben zu der Reinheit des Diffusionssaftes in enger Beziehung steht, ist es viel zweckmäſsiger, diese Beziehungen, die mit der Fabrikationsweise etc. wechseln, für jede Fabrik festzustellen. Es genügt alsdann die Kenntnis des Gehaltes der frischen Schnitzel, um sehr annähernd die Reinheit des Diffusionssaftes in der betreffenden Fabrik bestimmen zu können. Dies gilt jedoch nur für n. Rüben, dagegen nicht für Rüben, die auf künstlich bewässertem Boden gewachsen sind, oder die nach beendeter Vegetation noch längere Zeit im Boden verblieben sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 762—66. Januar.) MACH.

H. Krümmel, *Über das Raffinieren von Cottonöl.* Das rohe Cottonöl stellt eine rotbraune, oft auch schwarze Fl. von bitterem, ranzigem Geschmacke dar, die sich auch nach wochenlangem Stehen nicht klärt. Man stellt seine Säurezahl fest und gibt in groſsen eisernen Kästen die hieraus berechnete Menge Natronlauge von 15° Bé. möglichst unter Festhaltung einer Temperatur von 20° in feinem Strahle zu, erhält hierbei das Öl durch einen von unten eingeblasenen kräftigen Luftstrom ununterbrochen in wallender Bewegung, erwärmt dann die Mischung, sobald das Öl „bricht", d. h. die gel. Seife gerinnt, durch Heizschlangen allmählich auf 40°, dann schnell auf 50—60° unter andauernder Bewegung. Die den Farbstoff einschlieſsende Seife setzt sich in groſsen Blättern ab. Das klare, helle Öl wird abgezogen, mit etwa 10% W. bei 40—50° ausgewaschen, dann das Öl auf 60° erwärmt u. einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt und event. durch eine Filterpresse filtriert. Rohöle mit hohem Gehalt an freier S. werden mit 10%ig. Sodalsg. vorbehandelt, wobei die entwickelte CO_2 die Seife schaumig an die Oberfläche bringt. (Chem.-Ztg. **28**. 123—24. 6/2.) WOY.

Karl Knapstein, *Über das Zerstäubungsverfahren beim Färben von Stoffen und Ketten.* (Vgl. CADGÈNE, S. 616.) Der Vf. betont die prinzipielle Verschiedenheit seines Zerstäubungsverfahrens von dem CADGÈNEschen. (Färberzeitung **15**. 56—58. 15/2.) PRAGER.

A. Künkler, *Pfälzer Rohpetroleum.* Die Erdölfunde in der Pfalz sind als Fortsetzung des Elsässer V. zu betrachten, die beiden Erdöle zeigen daher auch analoge Zus. Neuerdings werden auch in Frankweiler in der Pfalz Bohrungen systematisch in Angriff genommen. Das Frankweiler Rohpetroleum ist ein tiefschwarzes asphaltartiges, schwerflüssiges, in dünner Schicht schwarzbraunes Öl von mildem Gasgeruch. D^{15}. 0,970, Flammpunkt und Brennpunkt (im offenen Tiegel) 150, bezw. 200°. Nach dem Abtreiben von etwa 30% Öl verbleibt ein klebfreier Goudron; bis 220° gibt das Rohöl nur unwesentliche Menge Destillat ab, bei 250° beginnt die Dest. Das im Öl vorhandene Paraffin und die schmierfähigen Körper werden durch direktes Feuer nahezu ganz zers. Die erhaltenen Öle stellen dabei ein minderwertiges Handelsprod. dar, das aufgearbeitet als Mischöl, Lederfettöl für leichte Maschinen- und Spritzfette verwendet werden könnte. Dasselbe gilt für das Vakuumdestillat, während die Dampfdestillate qualitativ wertvollere Öle — leichtes Maschinen-Spindelöl und besseres Maschinenöl — darstellen; der Rückstand ist auch

für gewisse Zwecke verwertbar. Das zähe und dickflüssige Rohöl selbst ist kaum anders als zu ordinären Wagenölen zu verwenden. Jedenfalls ist bei einer Dest. des mit Elsässer Grubenöl identischen Pfälzer Rohpetroleums aus Frankweiler auf Schmieröle die Unterstützung durch Dampf ev. mit Vakuum geboten, auf dünnes Mischöl, Gasöl solche unter Vakuum allein. (Seifensiederzeitung **31**. 133—34. 17/2.)

ROTH-Breslau.

Masume Chikashige und **Hitoshi Matsumoto**, *Die Mängel des uncarburierten Wassergases als Brennquelle für Laboratoriumsgebrauch.* Das von den Vff. verwandte *Wassergas* enthielt im Mittel in %:

H	48,8	CO_2 mit Schwefelwasserstoffverbb.	8,5
CH_4	0,8	N	8,5
CO	33,1	O	0,3

Dasselbe wurde in Bunsenbrennern im Verhältnis von 2 Vol. Gas zu 1 Vol. Luft verbrannt. Die Vorteile des Wassergases, die in seiner hohen Temperatur, in seinem grofsen Reduktionsvermögen etc. bestehen, schliefsen auch z. T. Nachteile ein. So macht gerade die hohe Temperatur neben der Ggw. von viel CO seine Verwendung für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch unmöglich. Ferner ist das Volumen der Wassergasflamme im Verhältnis kleiner als das des gewöhnlichen Leuchtgases. Die gewöhnlichen Kupferwasser- und -luftbäder werden in der Wassergasflamme bald zerstört, da z. B. ein schon ziemlich dicker Kupferblechstreifen in dieser Flamme nicht nur schm., sondern im äufseren Teile derselben sogar ruhig unter Funkensprühen abbrennt. Auch Nickel- und Platingefäfse leiden in der Wassergasflamme, und zwar wohl hauptsächlich infolge ihres hohen CO-Gehaltes. Selbst auf Porzellantiegeln setzen sich dabei festhaftende, aus Eisenoxyden, bezw. Carbiden, FeC_2, bestehende Ndd. ab, die genaue Gewichtsbestst. fast zur Unmöglichkeit machen. Der auf Kupfergefäfsen entstehende Nd., der in allerdings weit geringeren Mengen auch bei Verwendung von Leuchtgas sich bildet, besteht aus fast wasserfreiem Kupfersulfat und geringen Mengen Fe_2O_3 und Spuren von Si, Mg, Ca etc. Auf 100 Vol. Wassergas entweichen etwa 0,75 Vol. CO unverbrannt, während bei Leuchtgas bis zu 0,37 Vol. CO gefunden wurden. Während darnach in einem Laboratorium 30 Leuchtgasbrenner ohne Schaden für die Gesundheit der Arbeitenden brennen könnten, müfste man schon bei 11 Wassergasbrennern Bedenken hegen. — In der Diskussion wurde u. a. von D. HOWARD angeregt, statt der BUNSEN- ARGAND-Brenner zu verwenden, wodurch vielleicht gewisse Mifsstände im Gebrauch des Wassergases verschwinden würden. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 50—53. 30/1.)

ROTH-Breslau.

Ernst Schmatolla, *Über die Vorzüge der Gasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung.* Vortrag im Märkischen Verein deutscher Chemiker. (Z. f. angew. Ch. **17**. 97—104. 22/1.)

WOY.

W. Will, *Der Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwicklung der organischen Chemie.* Mit dem Ausbau der organischen Chemie hat der Umfang des Materials, das man heute zu den Sprengstoffen zählen mufs, in ganz gewaltigem Mafse zugenommen. Bis zu Ende des 18. Jahrhunderts herrschte allein das *Schwarzpulver*. Eine völlige Umwälzung der Explosionstechnik trat um 1846 durch die Darst. der *Nitrozellulose* durch SCHÖNBEIN und die Darst. des *Nitroglycerins* durch SOBRERO ein. Vf. bespricht näher diese Entdeckungen, die Verwertung derselben, die dabei zu überwindenden Schwierigkeiten, die Verss. ALFRED NOBELS, die Energie des Nitroglycerins für Sprengzwecke auszuwerten, seine Entdeckung des *Dynamits* und die Weiterentw. dieser Erfindung (*Sprenggelatine*, *Gelatinedynamite*). Es begann

alsdann eine Reihe systematischer Unterss. der organischen nitrierten Verbb., die Aufstellung exakter Meßmethoden der Geschoßgeschwindigkeiten und der Drucke, die beim Schuß auftreten, und diese Unterss. führten an Hand der Studien von VIEILLE u. a. zu den mannigfaltigsten, heute gebräuchlichen Schießwollpulvern (*gelatinierte Nitrozellulose* und sogen. *Nitroglycerinpulver*). Vf. wendet sich sodann den übrigen Gebieten der Sprengtechnik zu, insbesondere den sogen. *Sicherheitssprengstoffen*, die ihren Ausgang von den Unterss. H. SPRENGELS aus dem Jahre 1873 nehmen, und die die Gefahren der Sprengarbeit, besonders seit dem Verbote der Anwendung des Schwarzpulvers und auch der nitroglycerinreichen Dynamite in Kohlengruben (etwa 1889), bedeutend vermindert haben. In der Frage der Prüfung und Verbesserung der Schlagwettersicherheit ist noch mancher Erfolg von der Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu erwarten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 268 298. 6/2. 1904. [Vortrag in der Sitzung vom 28/11*. 1903].) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 149136 vom 29/4. 1902. [5/3. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 145790 vom 29/4. 1902; vgl. C. **1903**. II. 1263.)

Herbert Edward Terrick Haultain und **Herbert Roy Stovel**, Nelson (Canada), *Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzschlämmen unter Zuhilfenahme von Ölen oder Fetten und Wasser*. Die Vorrichtung gemäfs dem Hauptpat. wird dahin verbessert, dafs unmittelbar unter den das Gemisch von Öl mit den haltigen (metallführenden) Teilchen von dem Scheideband abnehmenden Abstreichvorrichtungen ein Scheidebehälter angeordnet ist, in welchem das genannte Gemisch aufgefangen wird, und in dem eine Heizschlange zur Beförderung der Scheidung des Öles von den Erzteilchen liegt; ferner tauchen in den oberen, das vom Erz geschiedene Öl enthaltenden Teil des vorteilhaft trichterförmigen Scheidebehälters von dem umlaufenden Scheideband angetriebene Rollen, welche das Scheideband wieder mit einer frischen Schicht Öl belegen. Die Erzteilchen sammeln sich im unteren Teil des trichterförmigen Abscheiders.

Kl. 6c. Nr. 149342 vom 8/6. 1902. [2/3. 1904.]

Otto Mierisch, Dresden, u. **Otto Eberhard**, Ludwigslust i. M., *Verfahren zur Herstellung alkoholfreier, gegorener Getränke unter Verwendung von Pilzen der Gattung Sachsia*. Man hat bereits durch Vergärung alkal. oder neutraler, zuckerhaltiger Fll. mittels Leukonostocarten, insbesondere *Leukonostoc dissiliens*, trinkbare alkoholfreie Gärprodd. gewonnen, doch enthalten dieselben aus Zucker gebildeten Pflanzenschleim, welcher das Getränk nicht angenehm macht. Aufserdem läfst sich das Verf. nicht gut wegen mangelhaften Wachstums dieses Mikroorganismus auf saure zuckerhaltige Fll. anwenden, während gerade diese das beste Ausgangsmaterial für erfrischende alkoholfreie Getränke sind. Solche sauren Moste und Würzen lassen sich nun unter B. eines moselweinartigen Aromas unter Anwendung von Sachsiaarten, insbesondere *Sachsia suaveolens*, zu *alkoholfreien Getränken* bei etwa 15—20° bis etwa 10 Tage lang vergären, wobei zur Erzeugung genügend sauren Geschmacks gleichzeitig *Milchsäurebakterien* zur Gärung mit verwendet werden können. Sobald sich Kohlensäureentw. zeigt, mufs die Gärung unterbrochen werden, da dies das Zeichen der beginnenden *Alkoholgärung* ist.

Kl. 12i. Nr. 149602 vom 5/9. 1902. [29/2. 1904].

Peter Spence & sons lim., Manchester, *Verfahren zur Herstellung von Titanverbindungen.* Eine neue Titanverb., das *Titanoxydulnatriumsulfat*, $Ti_2Na_2(SO_4)_4 + 5H_2O$, welche sich ganz besonders als kräftiges Reduktionsmittel für viele Zweige der chemischen Industrie, so z. B. zur Herst. von Ätzeffekten auf gefärbter Baumwollstückware und für andere Zwecke eignet, wird erhalten, wenn man eine Lsg. von *Titansulfat*, der vor oder nach der Elektrolyse Natriumsulfat zugesetzt wird, oder eine Lsg. einer Verb. von Titansulfat mit Natriumsulfat, z. B. des kristallisierten basischen Titannatriumsulfats, bei Ggw. von Schwefelsäure elektrolysiert. Beim Eindampfen der erhaltenen reduzierten Lsg. wird dann die neue Doppelverb. von Titanoxydulsulfat (Titansesquisulfat) und Natriumsulfat durch Ausscheidung beim Kochen und zum kleinen Teil auch beim Abkühlen kristallinisch erhalten. Bei der Durchführung des Verf. wird eine genügende Menge Schwefelsäure der vorerwähnten basischen Verb. des Titansulfats und Natriumsulfats zugesetzt, um die B. von Titansesquisulfat in der Lsg. zu ermöglichen. Das neue Titanoxydulnatriumsulfat ist, wie erwähnt, ein kräftiges Reduktionsmittel; die Kristalle sind in W. ll. und von lilaer Farbe. Außerdem ist diese Verb. zur Herst. anderer reduzierter Salze oder Verbb. des Titans sehr geeignet. Es kann z. B. durch doppelte Zerlegung mittels essigsauren Natriums *essigsaures Titanoxydul* entweder in kons. Lsg. oder in Kristallen hergestellt werden. Ähnliche Rkk. mit organischen oder anderen Verbb. ergeben Endprodd., welche sich zur Verwendung in den verschiedensten Zweigen der Industrie eignen. Die neue Verb. ist insoweit analog den Alaunen, als sie je ein Mol. der vorhandenen Sulfate enthält, während sie andererseits doch in ihrem chemischen und kristallinischen Aufbau und in ihren Eigenschaften, z. B. auch bezüglich des Wassergehaltes, ganz verschieden von den Alaunen, insbesondere dem bekannten *Cäsiumtitanalaun* ($Ti_2O_3, 3SO_3 \cdot Cs_2OSO_3, 24H_2O$) von PICCINI (Gaz. chim. ital. **25**. II. [1895] 542), ist.

Kl. 12o. Nr. 148944 vom 7/10. 1902. [29/2. 1904].

Alfred Stephan, Groß-Lichterfelde W. bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Santalolformaldehydverbindung.* Zur Darst. einer Santalolformaldehydverb. läßt man auf *Santalol Formaldehyd* in Ggw. von wss. Mineralsäuren bei 95—100° einwirken. Das Prod. ist fl., hat die Zus. $C_{16}H_{22}O_2$, D. 0,882, und ist linksdrehend. Mit warmem W. entsteht Santalol und Formaldehyd. Das Präparat soll zur Heilung von *Nephritis* und *Cystitis* Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 149345 vom 11/12. 1902. [29/2. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 147790 vom 4/6. 1902; vgl. C. **1904**. I. 131.)

Eduard Ritsert, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer Aminocarbonsäureester mit Phenoläthersulfosäuren.* In gleicher Weise wie die Phenolsulfosäuren lassen sich nun auch die *Phenoläthersulfosäuren* mit *Aminocarbonsäureestern* zu wasserl., wegen ihrer milden, reizlosen Wirkung therapeutisch wichtigen Verbb. gemäfs dem Verf. des Hauptpat. vereinigen. *Anisolsulfosäure* + *p-Aminobenzoesäureäthylester*, $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{SO_3H} \cdot C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOC_2H_5}$. Wenn man das durch zweistündiges Erhitzen äquivalenter Mengen Anisol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhaltene Sulfierungsgemisch (*Anisolsulfosäure*) mit dem gleichen Gewicht W. verd. und dann in die w. Lsg. den vierten Teil ihres Gewichts an *p-Aminobenzoesäureäthylester* einträgt, so geht zunächst alles in Lsg., aus der sich beim Erkalten glänzende Nadeln ausscheiden, aus A. F. 188°, in k. W. l., ll. in h. W. und A. Eine halbprozentige wss. Lsg. wirkt stark anästhesierend. — *Guajakolsulfosäure* + *p-Aminobenzoesäureäthylester.* Löst man das in A. wl. Kaliumsalz

der *Guajakolsulfosäure* in w. W. und andererseits unter Zufügung der äquivalenten Menge Salzsäure die entsprechende Menge p-Aminobenzoesäureäthylester ebenfalls in W. und gießt noch w. zusammen, so erstarrt das anfangs klare Gemisch beim Erkalten zu einem Brei nadelförmiger Kristalle, F. 170°, aus A. F. 175°. Die stark anästhesierende Substanz ist in k. W. l., ll. in h. W. oder in A.

Kl. 12q. Nr. 149346 vom 28/2. 1903. [29/2. 1904].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Anthranilodiessigsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure, bezw. Anthranilsäure.* Bei der Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure aus Anthranilsäure und Monochloressigsäure entsteht in geringer Menge als Nebenprodukt die durch zwei Essigsäurereste in der Aminogruppe substituierte *Anthranilodiessigsäure*, $C_6H_4<^{N(CH_2COOH)_2}_{COOH}$, Patent 128955 (vgl. C. **1902**. I. 690). Diese Diessigsäure läßt sich nicht ohne weiteres so glatt wie die Phenylglycin-o-carbonsäure in am Stickstoff nicht substituiertes *Indoxyl*, bezw. nicht substituierte Indoxylsäure überführen. Dagegen läßt sich die Anthranilodiessigsäure durch Behandlung mit Oxydationsmitteln nun glatt in die *Phenylglycin-o-carbonsäure* umwandeln. Bei weiterer Einw. des oxydierenden Agens wird dann die Phenylglycin-o-carbonsäure in die *Anthranilsäure* selbst übergeführt. Diese beiden Phasen sind nicht immer scharf zu trennen, so daß oftmals Gemische von Phenylglycin-o-carbonsäure u. Anthranilsäure entstehen. Letztere kann dann durch Chloressigsäure etc. leicht in Phenylglycin-o-carbonsäure umgewandelt und so gleichfalls für die Indoxyldarst. nutzbar gemacht werden. Bei dem beanspruchten Verf. können fast alle üblichen Oxydationsmethoden (mittels Permanganat, Braunstein, Alkaliferricyanid) sowohl solche in saurer, wie auch solche in neutraler und alkal. Lsg. Verwendung finden. Von dem Verf. des Pat. 127577 (vgl. C. **1902**. I. 338) unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß ersteres ausschließlich *o-Toluidindiessigsäure* behandelt u. bei dieser nicht zu *Tolylglycin-o-carbonsäure*, sondern zu einem Nitroderivat derselben führt. Ferner verhält sich die Anilidodiessigsäure gegen salpetrige S. anders wie die o-Toluidindiessigsäure, indem sie ein Kernnitrosoprod. liefert. Endlich wird Anthranilodiessigsäure von salpetriger S. unter den Bedingungen des Beispiels des Patentes 127577 gar nicht verändert.

Kl. 22b. Nr. 149410 vom 27/3. 1903. [4/3. 1904].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen.* Ebenfalls wertvolle basische Farbstoffe von goldgelben bis braunen Tönen werden erhalten, wenn bei dem Verf. des Pat. 149409 (vgl. C. **1904**. I. 770) an Stelle der formylierten m-Diamine andere Formylverbb., wie z. B. *Formanilid* und dessen Homologe (z. B. *Formyl-o-toluidin*) formylierte Naphtylamine, formylierte Monoalkylaniline und Homologe, Formylverbb. von Aminophenoläthern, von p-Diaminen und von Basen der Bensidinreihe zur Verwendung gelangen. Als Kondensationsmittel dienen auch hier am besten Ammoniaksalze oder Salze von Aminbasen, besonders salzsaures Anilin, bei Temperaturen von etwa 200°. Die Art der verwendeten Formylverbindung ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Farbstoffe, welche jedoch unter Verwendung von m-Toluylendiamin goldgelbe Töne, dagegen mittels m-Phenylendiamin braune Töne liefern. Die Farbstoffe gehören offenbar ebenfalls der *Akridinreihe* an, sind jedoch von dem bekannten grünlichgelben *Akridingelb* durch ihre wesentlich rötere, bezw. braune Nuance verschieden. Hingegen werden die nach Patent 67126 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 461 C. **93**. I. 1054) durch Kondensation von alkylierten m-Diaminen mit Ameisen-

säure und Chlorzink erhaltenen rötlich orange färbenden Prod. als identisch bezeichnet mit den nach der Formaldehydmethode (Patent 59179) (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 933; C. **93**. I. 423) erhaltenen Farbstoffen. Das vorliegende Verf. bietet noch den großen technischen Vorteil, daß die Schmelzen direkt ohne jede weitere umständliche Verarbeitung als Handelsprodd. dienen können.

Kl. 22a. Nr. 149637 vom 18/4. 1903. [29/2. 1904].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs*. Nach F. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 690) entsteht aus *p,p'-Dioxydiphenylamin* beim Verschmelzen mit Schwefel bei 180° ein schwarzbraunes Reaktionsprod., welches sich in Alkalien mit blauer Farbe löst; diese Lsg. soll ungebeizte Baumwolle direkt schön blau färben. Wie Verss. gezeigt haben, entsteht unter den angegebenen Bedingungen zwar ein Prod., welches in Alkalien mit blauer Farbe l. ist, dasselbe hat aber eine so geringe Affinität zur Faser, daß es als Farbstoff praktisch nicht verwertbar ist. Zu einem kräftigen und durch seine indigoblaue Nuance sehr wertvollen Farbstoff gelangt man nun, wenn man p,p'-Dioxydiphenylamin mit Schwefel bei einer Temperatur verschmilzt, welche die von SCHNEIDER angewendete übersteigt, d. h. über 180°.

Kl. 22e. Nr. 149460 vom 5/3. 1902. [29/2. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 147162 vom 7/1. 1902; vgl. C. **1904**. I. 331.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo in trockenen Stücken*. Bei dem Verf. des Hauptpatents läßt sich nun mit ähnlichem Erfolg die Stärke durch *Laminariapulver* ersetzen, was nach den Angaben des franz. Pat. 212455, wonach dieser Körper benutzt wird, um die Auflösung von Substanzen zu verzögern, nicht zu erwarten war.

Kl. 22e. Nr. 149941 vom 29/5. 1902. [29/2. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo*. Nach den bisherigen Annahmen soll Indigo sich bekanntlich nur unter Ausschluß von W. bromieren lassen. Allerdings läßt eine Indigopaste, welche sehr viel W. enthält, z. B. 10- oder 20%ig. Indigopaste, fast nur Bromisatin und sonstige Zersetzungsprodd., aber nur sehr wenig bromierten Indigo entstehen; die auf solche Weise erhaltenen Prodd. lassen in der Färbung wohl ein Anbromieren erkennen, die Prodd. enthalten jedoch massenhaft Bromisatin etc. Bringt man nun aber *Brom*gas oder fl. Brom mit Indigo, welcher nur mit W. durchfeuchtet ist, also z. B. mit Indigo, welcher etwa 20—50% W. enthält, in Berührung, wobei indifferente Verteilungsmittel (Sand, indifferente Salze etc.) zugesetzt werden können, so erhält man in sehr guter Ausbeute bromierten Indigo (*Bromindigo*). Nach beendigter Einw. wird mit Wasser oder Ammoniak oder einer alkal. reagierenden Fl. angerührt, abgesaugt und getrocknet. Man kann auch, wenn auch weniger vorteilhaft, die bei dem Substitutionsvorgang sich bildende Bromwasserstoffsäure für die Substitution wieder nutzbar machen, das gesamte zur Anwendung gebrachte Brom also für den Substitutionsvorgang ausnutzen, indem man aus der gebildeten Bromwasserstoffsäure durch die bekannten Mittel Brom frei macht, so z. B. in einer zweiten Phase durch vorsichtigen Zusatz von unterchlorigsauren Salzen, durch vorsichtiges Einleiten von sehr verd. Chlorgas etc. Die so hergestellten bromierten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockene Bromierung erhaltenen; ob sie jedoch mit diesen oder (bezüglich *Dibromindigo*) mit dem auf synthetischem Weg, z. B. aus Indoxyl etc. erhältlichen identisch sind, konnte bisher nicht ermittelt werden.

Kl. 30h. Nr. 149731 vom 21/11. 1902. [2/3. 1904].

R. Kalle & Co., Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Destillats aus Baldrianwurzel und Pfefferminsblättern.* Ein hochkonzentriertes, neutral oder schwach alkal. reagierendes Destillat aus *Baldrianwurzel* und *Pfefferminsblättern* wird erhalten, wenn man die genannten beiden Drogen mit A. kurze Zeit mazeriert und darauf unter Zusatz eines Ammoniaksalzes (Carbonat) sofort der vorsichtigen Dest. unterwirft, wobei in einer einzigen Operation sämtliche flüchtigen Inhaltsstoffe der Drogen in das Destillat übergehen und die flüchtigen SS. als Ammoniaksalze sich in demselben finden. Vor dem Mazerieren der Drogen mit Ammoniakflüssigkeit hat das neue Verf. den Vorzug, daſs keine tiefgreifenden Zersetzungen der Drogen stattfinden.

Kl. 30e. Nr. 149826 vom 4/3. 1903. [3/3. 1904].

Wincenty Matzka, Bohdanec b. Pardubitz (Böhmen), *Verfahren zur Gewinnung eines für die Herstellung von Schwefelbädern geeigneten Präparates.* Es hat sich gezeigt, daſs alkoh. *Schwefelleberlsgg.*, wenn ihnen ätherische, am besten aus den *Nadeln der Nadelhölzer* durch Dest. mit Wasserdampf gewonnene Öle zugesetzt werden, an sich und auch beim Vermischen mit W. zwecks Herst. von Schwefelbädern haltbar werden, d. h. keinen Schwefelwasserstoff entwickeln. Man kann die alkoh. Schwefelleberlsgg. auch in der Weise gewinnen, daſs man in dem bei der Dest. der Nadeln mit Wasserdampf gewonnenen Destillate Schwefelleber auflöst u. die Lsg. mit A. ausschüttelt. Dabei entzieht der A. der wss. Lsg. die Schwefelleber samt den äther. Ölen, läſst dagegen die in der Schwefelleber enthaltenen fremden Substanzen zurück. Die alkoh. Lsg. wird abgehoben und kann nun für sich oder nach Zusatz weiterer Mengen der genannten äther. Öle verwendet werden.

Kl. 40a. Nr. 149514 vom 29/7. 1902. [29/2. 1904].

Ganz & Co., Eisengieſserei und Maschinenfabriks-Aktien-Gesellschaft, Budapest, *Verfahren zum Auslaugen von Metallen aus Erzen oder anderen metallhaltigen Stoffen auf elektrolytischem Wege.* Um bei der bekannten elektrolytischen Extraktion von Metallen aus Erzen mittels einer als Elektrolyt dienenden Alkalisalzlsg. zwecks gleichzeitiger Gewinnung von *Metallsalzlsg.* im Anodenraum und von Alkalilauge in dem durch ein *Flüssigkeitsdiaphragma* abgeschlossenen Kathodenraum, wobei das Erz behufs Erreichung eines ununterbrochenen Betriebes über unlösliche Anodenträger hinweg bewegt wird, eine Steigerung der lösenden Wirkung der Anionen durch Erwärmung der Anodenflüssigkeit herbeizuführen, werden die unl. Anodenträger, z. B. mittels einer Dampfschlange, beheizt. Auch kann das Erz, z. B. nach dem Rösten und Abkühlen auf unter 100°, warm in den Anodenraum eingeführt werden.

Kl. 40a. Nr. 149556 vom 23/6. 1902. [29/2. 1904].

Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh., Dr. Brandenburg & Weyland, Kempen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art.* Die Erze werden in bekannter Weise mit *Natriumbisulfat*, aber unter Zusatz einer zur B. der neutralen Sulfate der Fremdmetalle hinreichenden Menge Schwefelsäure, aufgeschlossen, worauf man die Schmelze entweder unmittelbar mit W. auslaugt oder sie zuvor bei erhöhter Temperatur einem reduzierenden und darauf oxydierenden Schmelzen unterwirft, sodann mit W. auslaugt, aus der erhaltenen Lsg. von saurem Natriumwolframat nach Abscheidung der als Sulfate gelösten Fremdmetalle (z. B. durch Elektrolyse), bezw. von neutralem Natriumwolframat das *Wolframsäurehydrat* durch SS. abscheidet u. dasselbe zu metallischem Wolfram reduziert. Die Schmelze kann auch

einem reduzierenden Schmelzen bis zur völligen Reduktion unterworfen werden, worauf man das entstandene Sulfosalz des Wolframs auslaugt, es durch SS. zerlegt, das so erhaltene *Wolframsulfid* zu Oxyd abröstet und letzteres zu Metall reduziert.

Kl. 40a. Nr. 149557 vom 21/12. 1902. [29/2. 1904].

The Waring chemical company, Webb (V. St. A.), *Verfahren zur Gewinnung von reinem Schwefelzink aus schwefelsauren Lösungen*. Um aus schwefelsauren Lgg., welche neben Zink noch andere Metalle enthalten, reines Schwefelzink durch Ausfällen mittels Schwefelwasserstoffs zu gewinnen, wird die Lg. zur Abscheidung der fremden Metalle zunächst mit einem Betrag an frisch gefälltem Schwefelzink versetzt, welcher wenigstens den in der Lg. enthaltenen u. durch Schwefelwasserstoff niederzuschlagenden Metallen mit Ausnahme von Zink entspricht und sodann nach Trennung von abgeschiedenen Fremdmetallen unter Erhitzung auf etwa 75° mit einer dem in der Lg. enthaltenen Zink genau gleichwertigen Menge von Schwefelwasserstoff behandelt, worauf die übrig bleibende Fl. nach Abscheidung des reinen Schwefelzinks wieder zum Auslaugen frischer Erze oder dergleichen benutzt wird.

Bibliographie.

Ahrens, F. B., Handbuch der Elektrochemie. 2., völlig neubearbeitete Auflage. Stuttgart 1903. gr. 8. X u. 686 SS. mit 293 Abbildungen. Mark 15.

Becquerel, H., Recherches sur une propriété nouvelle de la matière, activité radiante spontanée ou radioactivité de la matière. Paris (Mém. Acad. Sc.) 1903. 4. Mark 16.

Berendes, J., Der angehende Apotheker. Lehrbuch der pharmazeutischen Hilfswissenschaften. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. (2 Bände.) Band I: Physik und Chemie. Stuttgart 1903. gr. 8. XXIX und 600 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel u. 163 Holzschnitten. Mark 12.

Brearley, H., The analytical Chemistry of Uranium. London 1903. 8. Mark 2,40.

Browning, P. E., Introduction to the rarer Elements. New-York u. London 1903. VIII und 158 SS.

Busemann, L., Bilder aus der Chemie des täglichen Lebens in gemeinverständlicher Darstellung. Berlin 1903. 8. IV und 105 SS. Mark 0,80.

Darmstädter, L., und **Du Bois-Reymond, R.**, 4000 Jahre Pionierarbeit in den exakten Wissenschaften. Mit Namen- u. Sachregister. Berlin 1904. 8. V u. 389 SS. Leinenband. Mark 5.

Dennstedt, M., Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche u. technische Zwecke. Hamburg 1903. gr. 8. 44 SS. mit Abbildungen. Mark 1,20.

Faulenbach, F., Hüttenbunde. Eisenhüttenkunde; Metallurgie. Hainichen 1903. gr. 4. 68 SS. mit 93 Holzschnitten. Mark 6.

Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, an der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil VI: 1900—1902. Berlin 1904. Lex. 8. VIII und 1376 SS. Mark 50.

Teil I—V (1877—98). 1888—1901. 624, 591, 1053, 1379 und 1004 SS. Mark 194.

Schluß der Redaktion: den 29. Februar 1904.

Michaelis, L. 834.
Micklethwait, F. M. G. 807.
Mierisch, O. 845.
Mohr, O. 833.
Morawitz, P. 821.
Morrell, R. S. 788.
Neuburger, A. 841.
Niegemann, C. 839.
Nihoul, E. 840.
Novy, F. G. 803.
Omelianski, W. 825.
Ortlieb, G. 840.
Otto, R. 829.
Pearce, F. 834.
Pellet, H. 843.
Perkin, A. G. 798.
Perkin, F. M. 798.
Petit, J. 833.
Pietrusky, K. 842.
Pleissner, M. 828.
Ponsot, A. 779.
Porter, H. C. 801.
Porter, T. C. 779.
Pottevin, H. 787.
Pozzi-Escot, M. E. 819.
Procter, H. R. 833.
Quinau, Cl. 822.
Quincke, G. 779.
Ritsert, E. 846.
Ruata, G. Q. 833.
Röhmann, F. 822.
Rullmann, W. 827.
Rupe, H. 782.
Sabatier, P. 785.
Samkow, S. 826.
Schlagdenhauffen, F. 808.
Schmatolla, E. 844.
Seissl, J. 820.
Sellier, E. 789. 842.
Sewerin, S. A. 825.
Siebert, C. 776.
Simon, L. J. 791. 792.
Simon, O. 793.
Spence, P. & sons lim. 846.
Spiro, K. 821.
Spring, W. 776.
Stephan, A. 846.
Stovel, H. R. 845.
Stutzer, A. 831.
Tarugi, N. 836.
Tattersall, G. 808.
Taverne, H. J. 775.
The Waring chemical company 850.
Thiele, R. 831.
Tolmacz, B. 829.
Tóth, J. 840.
Travers, M. W. 783.
Trey, H. 789.
Trögler, F. 841.
Tutin, F. 808.
Van de Putte, L. 840.
Van Loon, J. P. 792. 793.
Voerman, G. L. 787.
Warburg, E. 782.
Watteville, C. de 784.
Weirich, J. 840.
Will, W. 844.
Winston, J. H. C. 808.
Witte, H. 837.
Wittmann, K. 820.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 7. März 1904.

12q. B. 30903. **Säurenitrite**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Hans Bucherer, Dresden. 27/1. 1902.

22a. K. 25565. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackdarstellung geeigneten —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 2/7. 1903.

22b. B. 33756. **Anthrachinon**, Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in — oder dessen nicht hydroxylierte Derivate. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/2. 1903.

22b. B. 34987. **Anthracenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 33711. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10/8. 1903.

22d. F. 17452. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines blauen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/4. 1903.

22e. F. 17619. **Cyaninreihe**, Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der —; Zus. z. Anm. F. 17379. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/5. 1903.

30h. S. 17144. **Eisenarsenverbindung**, Verfahren zur Darstellung einer löslichen —; Zus. z. Pat. 138754. Chemische Werke „Hansa" G. m. b. H., Hemelingen b. Bremen. 17/4. 1902.

10. März 1904.

12o. F. 16824. **Geraniole**, Verfahren zur Darstellung von α-substituierten —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/10. 1902.

12p. B. 33115. **8-Xanthincarbonsäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 1/12. 1902.

Klasse:

12p. B. 34498. **7',8-Dichlorcaffeïn**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 33291. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 19/5. 1903.

12q. F. 18043. **Chlor-1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30/9. 1903.

17g. P. 13792. **Apparat zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft durch kontinuierliche fraktionierte Destillation flüssiger Luft.** Raoul Pierre Pictet, Berlin. 2/7. 1902.

22c. G. 18780. **Nitrosooxyverbindungen**, Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte von — mit Aminen; Zus. z. Anm. G. 18017. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 22/8. 1903.

22c. F. 17758. **Sensibilisierend wirkende Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung —; Zus. z. Anm. F. 17279. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/7. 1903.

53k. P. 14685. **Nahrungsmittel**, Verfahren, flüssige und pastenförmige Stoffe, insbesondere — in eine poröse und trockene, dabei aber eine schnelle Lösung gestattende Dauerform zu bringen. Fa. Carl Pataky, Berlin. 28/3. 1903.

80b. F. 15026. **Schlackenzement**, Verfahren zur Herstellung von —. Carl von Forell, Hamburg. 4/5. 1901.

80b. W. 19499. **Plastische Tone**, Verfahren, aus — durch Zusatz von Soda, Natronlauge, Ammoniak, Pottasche, Wasserglas, Melasse, Seife und dergl. gussfähige Stücke herzustellen. Dr. Emil Weber, Schwepnitz i. S. 13/8. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 3 Mark.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

In unserem Kommissionsverlage erschien:

General-Register
über die fünf Jahrgänge 1897 bis 1901
des
„Chemischen Centralblatts"
(10 Bände: 1897 I bis 1901 II)
(Autoren- und Sachregister; Register der Patentnummern)
bearbeitet von
Prof. Dr. Rud. Arendt.
2 Teile in 1 Band.
Lex. 8°. 1297 Seiten (zweispaltig).
Preis 45 Mark.

Berlin, Karlstr. 11.
R. Friedländer & Sohn.

Soeben erschienen:

Bibliotheca magica et pneumatica.

5 Teile (Katalog 31—35), 8875 interess. und seltene Bücher des 15.—19. Jahrh. über die **Geheimen Wissenschaften u. Folk-lore** auf 680 Seiten. Preis des komplett. Kataloges mit ausführl. Register, in Leinwand gebunden **6 Mark.**

☞ Katalog 31 allein, über 900 alchemistische Werke enthaltend, wird auf Verlangen gratis und franko abgegeben.

München, Karlstr. 10. **Jacques Rosenthal.**
Buch- und Kunstantiquariat.

☞ Visitkarten für Chemiker
100 St. ff. lithograph. i. Kästchen **Mk. 1.20.**
Theodor Kaiser, Berlin 12. Muster gr.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente
von
W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

☞ Hierzu eine Beilage betreffend: **Lütticher Welt- und Internationale Ausstellung im Jahre 1905.** ☜

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 12. 8. 851—910.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in **Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.**

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Siegfried (M.), Kjeldahlapp. 851.

Pellizza (A.), App. zur kontinuierlichen Extraktion von Lagg. 851.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Traube (J.), Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen u. flüssigen Materie 852.

Luther (R.) und Schilow (N.), Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge 852.

Nernst (W.), Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 853.

Motylewski (S.), Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte von Salzen beim F., und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbest. 853.

Charpentier (A.), Fortleitung der n-Strahlen 854.

Debierne (A.), Emanation des Aktiniums 855.

Anorganische Chemie.

Helbig (D.) u. Fausti (G.), Flüssige Salzsäure als elektrolytisches Lösungsmittel 855.

Ruff (O.), Plato (W.) und Graf, Darst. und physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbb. 855.

Meunier (L.), Einw. von Kohlensäure auf Natriumnitritlagg. 856.

Mc Cay (L. W.) und Foster jr. (W.), Trisulfoxyarsensäure 857.

Cohen (E.) und Ringer (W. E.), Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon 857.

Auger (V.) u. Billy (M.), Erdalkalimanganimanganate 857.

Haber (F.) u. Van Oordt (G.), Berylliumverbb. 858.

Richards (Th. W.) und Bonnet (F.), Veränderliches hydrolytisches Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat 859.

Trillat (A.), Aktivierende oder paralysierende Einflüsse auf das als metallisches Ferment geltende Mangan 860.

Rimbach (E.), Bürger u. Grewe, Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in W. 860.

Strömholm (D.), Basische Bleisalze 861.

Ussow (A.), Erstarrung und Umwand-

lungen der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat 862.
Guertler (W.), Sauerstoffentwicklung aus dem Cuprimetaborat 862.
Sackur (O.), Das chemische Gleichgewicht zwischen Blei und Zinn bei Ggw. ihrer Salzlagg. 863.

Organische Chemie.

Schmidt (J.) und Leipprand (F.), Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan) 864. — Tetramethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2,3-dimethylbutan) 865. — Monobromtrimethyläthylendibromid (2-Methyl-2,3,3-tribrombutan) 866.
Kohn (M.), Derivv. des Diacetonalkamins 866.
Dilthey (W.), Einw. von Titantetrachlorid auf 1,3-Diketone 867.
v. Braun (J.), Vierwertiger Sauerstoff 867.
Batschinski (A. J.), Polymerisation der orthomeren Fll., insbesondere der Essigsäure 868.
Blaise (E. E.) und Marcilly (L.), Brompivalinsäure und Derivv. 868. — β-Aldehydester 869.
Magini (R.), Ultraviolette Spektren einer tautomeren Verb. 869.
Haller (A.) u. Muller (P. Th.), Refraktometrische Unterss. von Cyanmethinsäuren 870.
Struve (H.), Cholin in pflanzlichen und tierischen Gebilden 870.
Roux (E.), Mannamin 871.
Knecht (E.), Labiles Nitrat der Zellulose 872.
Garelli (F.) u. Falciola (P.), Kryoskopische Unterss. über Lagg. von Gasen und Fll. 872.
Fawsitt (Ch. E.), Physikalisch-chemische Unterss. in der Amidgruppe 873.
Grossmann (H.), Verbb. der Metallrhodanide mit organischen Basen 873.
Meunier (L.), Einw. von Kohlensäure auf wässerige Anilinlsgg. in Ggw. von Nitriten 874.
Bamberger (E.) und Wetter (A.), Diazotierung des Nitrobenzols 874.
Kohler (E. P.) und Reimer (M.), Additionsrkk. der Sulfinsäuren 874.
Issoglio (G.), Kondensationsprodd. der o-, m- und p-Nitrobenzaldehyde 877.
Piccinini (G.), Darst. der substituierten Malonsäuren 878.
Goldschmidt (H.), Isomere m-Nitrobenzaldoxime 880.
Thibault (P.), Wismutprotokatechusäure 880.
Pawlewski (B.), Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivv. dieser Säure 881.
Posner (Th.), Schwefelhaltige Derivv. ungesättigter Ketone 882.
Posner (Th.) u. Wermer (S.), Ketone mit einer Doppelbindung 882. — Ketone mit zwei Doppelbindungen 883.
Sabatier (P.) und Senderens (J. B.), Direkte Hydrierung des Anilins; Synthese von Cyklohexylamin und zwei anderen neuen Aminen 884.
Béhal (A.), Isomeres des Borneols, der Kampfolenalkohol und einige Kampfolenderivv. 884.
Oddo (G.), Geschichte der Konstitutionsfrage des Kampfers 884.
Umney (J. C.) und Bennett (C. T.), Südamerikanisches Orangenöl 885.
Baeyer (A.) und Villiger (V.), Dibenzalaceton und Triphenylmethan 885.
Meisenheimer (J.) und Connerade (E.), Nitrierung des Anthracens 888.
Liebermann (C.) und Pleus (B.), Anthrachinon-α-monosulfosäure 892.
Hetper (J.) und Marchlewski (L.), Blutfarbstoff 892.
Moureu (Ch.) und Brachin (M.), Ketone mit Acetylenfunktion. Synthese der Pyrazole 892.
Fischer (O.), Benzimidazole und Oxydationsprodd. von Orthodiaminen 892.
Andreasch (R.) und Zipser (A.), Substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodd. 894.
Acree (S. F.), Reaktionen in der Urazolreihe 896.
Maquenne (L.) und Philippe (L.), Ricinin 896.
Bünzly (H.) und Decker (H.), Ammoniumverbb. 897.
Oppenheimer (C.), Angebliche Stickstoffgärung durch Fäulnisbakterien 897.
Levene (P. A.) und Stookey (L. B.), Spaltung der Gelatine 898.
Sadikoff (Wl. S.), Verhalten tierischer Leimstoffe gegen Salzlagg. 898.

Physiologische Chemie.

Katz (J.), Colchicingehalt der Herbstzeitlosesamen 899.
Blau (H.), Colchicingehalt in den Herbstzeitlosesamen 899.
Arrhenius (S.) und Madsen, Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie 899.
v. Dungern, Bindungsverhältnisse bei der Vereinigung von Diphtheriegift und Antiserum 900.
Zottu (St. Gh.), Wirkung des Curare auf die Muskelermüdung 901.
Pozzi-Escot (E.), Gleichzeitige Existenz von oxydierenden und reduzierenden Diastasen in den lebenden Zellen und über das Oxydationsvermögen der Reduktasen 901.
Ling (A. R.), Wirkung von Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister 901.
Marchlewski (L.), Umwandlungsprodukte des Chlorophylls im tierischen Organismus 901.
Bohr (Ch.), Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins 902. — Sauerstoffaufnahme des genuinen Blutfarbstoffs 902.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Polenske (E.), Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren 903.

Medizinische Chemie.

Madsen (Th.), Konstitution des Diphtheriegiftes 904.

Wolff (H.), Milchweifser Ascites bei Carcinom 904.

Analytische Chemie.

Brochet (A.) und Petit (J.), Einfluſs komplexer Ionen bei der Elektrolyse mit Wechselstrom 904.

Folin (O.), Ammoniakbest. 905.

Polenske (E.), Best. des Kokosnuſsfettes in der Butter 905.

Ellinger (A.), Quantitative Indikanbestimmung 906.

Weis (E.), Best. von Alkaloiden 907.

Technische Chemie.

Feld (W.), Auswaschung des Cyans aus dem Gase 907.

Paessler (J.), Verwendbarkeit der Mangrovenrinde als Gerbmaterial 907.

Patente.

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roefler, Darst. von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle 908*.

Dreher (C.), Darst. von Lösungen der Titansäure in Milchsäure, bezw. von Verbindungen der Titansäure mit Milchsäure 908*.

Sachs (F.), Darst. der p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde 909*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Farbstoffen der Anthracenreihe 909*. — Darst. von bromiertem Indigo 910*.

Projahn (F.), Darst. von Ultramarin oder anderen aus einem Schmelz-, Glüh- oder Vergasungsprozefs hervorgehenden Prodd. 910*

Namenregister.

Acree, S. F. 896.
Andreasch, R. 894.
Arrhenius, S. 899.
Auger, V. 857.
Baeyer, A. 885.
Bamberger, E. 874.
Batschinski, A. J. 868.
Béhal, A. 884.
Bennett, C. T. 885.
Billy, M. 857.
Blaise, E. E. 868. 869.
Blau, H. 899.
Bohr, Ch. 902.
Bonnet, F. 859.
Brachin, M. 892.
Braun, J. v. 867.
Brochet, A. 904.
Bünzly, H. 897.
Bürger 860.
Charpentier, A. 854.
Cohen, E. 857.
Connerade, E. 888.
Debierne, A. 855.
Decker, H. 897.
Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roefsler 908
Dilthey, W. 867.
Dreher, C. 908.
Dungern, v. 900.
Ellinger, A. 906.
Falciola, P. 872.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 909. 910.
Fausti, G. 855.
Fawsitt, Ch. E. 873.
Feld, W. 907.
Fischer, O. 892.
Folin, O. 905.
Foster jr., W. 857.
Garelli, F. 872.
Goldschmidt, H. 880.
Graf 855.
Grewe 860.
Grossmann, H. 873.
Guertler, W. 862.
Haber, F. 858.
Haller, A. 870.
Helbig, D. 855.
Hetper, J. 892.
Issoglio, G. 877.
Katz, J. 899.
Knecht, E. 872.
Kohler, E. P. 874.
Kohn, M. 866.
Leipprand, F. 864. 865. 866.
Levene, P. A. 898.
Liebermann, C. 892.
Ling, A. R. 901.
Luther, R. 852.
Madsen 899.
Madsen, Th. 904.
Magini, R. 869.
Maquenne, L. 896.
Marchlewski, L. 892. 901.
Marcilly, L. 868. 869.
Mc Cay, L. W. 857.
Meisenheimer, J. 888.
Meunier, L. 856. 874.
Motylewski, S. 853.
Moureu, Ch. 892.
Muller, P. Th. 870.
Nernst, W. 853.
Oddo, G. 884.
Oppenheimer, C. 897.
Paessler, J. 907.
Pawlewski, B. 881.
Pellizza, A. 851.
Petit, J. 904.
Philippe, L. 896.
Piccinini, G. 878.
Plato, W. 855.
Pleus, B. 892.
Polenske, E. 903. 905.
Posner, Th. 882.
Pozzi-Escot, E. 901.
Projahn, F. 910.
Reimer, M. 874.
Richards, Th. W. 859.
Rimbach, E. 860.
Ringer, W. E. 857.
Roux, E. 871.
Ruff, O. 855.
Sabatier, P. 884.
Sachs, F. 909.
Sackur, O. 863.
Sadikoff, Wl. S. 898.
Schilow, N. 852.
Schmidt, J. 864. 865.
Senderens, J. B. 884.
Siegfried, M. 851.
Stookey, L. B. 898.
Strömholm, D. 861.
Struve, H. 870.
Thibault, P. 880.
Traube, J. 852.
Trillat, A. 860.
Umney, J. C. 885.
Ussow, A. 862.
Van Oordt, G. 858.
Villiger, V. 885.
Weis, E. 907.
Wermer, S. 882.
Wetter, A. 874.
Wolff, H. 904.
Zipser, A. 894.
Zottu, St. Gh. 901.

kontinuierliche vollkommene Extraktion der gel. Stoffe (z. B. in H_2O) durch nicht mischbare Lösungsmittel (Ä., PAe., Bzl.) wünschenswert erscheint. — In das Extraktionsgefäfs *E* bringt man die zu extrahierende Leg., in *P* das Lösungsmittel in genügender Menge. Beim Kochen tritt dieses in Dampfform durch das Rohr *V* in *E* ein, kondensiert sich im Mantelkühler und schwimmt dann oben auf. Durch das Mittelrohr läuft es nach *P* zurück, wo es die gel. Substanz abgibt, und tritt dann wieder in den Kreislauf ein. Der Kühler *R* vervollständigt die Kondensation des Lösungsmittels; der Hahn *r* gestattet die Entleerung des App. und die Kontrolle des Verlaufes der Extraktion. Zu beziehen durch ZAMBELLI e OMODEI, Turin. (Chem.-Ztg. **28**. 186. 24/2. Mailand.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Traube, *Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie.* Infolge der Veröffentlichung des Verf. (Z. f. anorg. Ch. **37**. 225; C. **1903**. II. 699) hat ein Briefwechsel mit SIDNEY YOUNG stattgefunden, durch den die früher mitgeteilten Beobachtungen u. Erklärungen eine Erweiterung erfahren haben. Im Gegensatz zu YOUNG glaubt Vf. mit TEICHNER zusammen, dafs ANDREWS Theorie zur Erklärung ihrer Versa. nicht ausreicht. Obgleich die letzten Experimente, welche den Einwand widerlegen sollten, Unterschiede der D. seien durch Beimengungen zu erklären, mit äufserster Feinheit und Sorgfalt angestellt wurden, so treten diese doch auf bis zu 30% mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur. YOUNG hatte in einem Rohre durch 20 Minuten langes Erwärmen einen vollständigen D.-Ausgleich herbeigeführt. Vf. hat aber bei einer Wiederholung gefunden, dafs dieses Resultat durch Temperaturströmungen veranlafst war, während bei Temperaturkonstanz, wie die Abbildung des Originals lehrt, die D.-Unterschiede wieder hervortreten u. zugleich bewiesen wird, dafs nicht Beimengungen von Luft die Ursache sein können. Bei einem anderen Vers. zeigte sich bei einer 0,6° die kritische, überschreitende Temperatur deutliche Nebelbildung, ein Zeichen für die Heterogenität der Materie. Die Intensität der Nebelerscheinungen geht parallel den Wärmeströmungen und der dadurch herbeigeführten Diffusion zweier Materien. YOUNG hat die kritische D. bei verschiedenen Drucken gemessen und Verschiedenheit von 24—42%, je nachdem der Meniskus oben oder unten in Röhrchen verschwand, festgestellt. Die Verschiedenheit der gasförmigen u. flüssigen Materie wird bestätigt durch Berechnungen von GUYE u. FRIEDRICH, nach denen z. B. das Molekül des Gases des Isopentans bei einem Molekularvolumen von 43270 ccm 14,3 mal so grofs als das Molekül im flüssigen Zustande sein würde. Auch die Beobachtungen von RAMSAY und STEELE (Z. f. physik. Ch. **44**. 348; C. **1903**. II. 411) finden vom Standpunkte dieser Hypothese eine einfache Deutung. Parallelität zwischen *b* und $\frac{dpv}{dp}$ und Molekularrefraktion von Methylalkohol, Ä., Benzol etc. sprechen auch dafür. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 399—409. 17/2. 1904. [2/12. 1903.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

R. Luther und **N. Schilow**, *Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge.* Bei Oxydations-Reduktionsvorgängen ist die gegenseitige Beeinflussung zweier gleichzeitiger Rkk. die Regel, und das einfache Koexistenzprinzip die Ausnahme. Die Vff. suchen die bisher vorliegenden einfacheren Unterss. in ein System zu bringen; sie betrachten Rkk. zwischen drei Körpern, von denen der eine, der „*Aktor*“, an beiden Rkk. teilnimmt, mit einem anderen, dem „*Induktor*“, in eine relativ schnell verlaufende, primäre, freiwillige Rk. tritt (die „induzierende“)

und dadurch dem dritten Stoff, dem „*Acceptor*", die sekundäre, induzierte oder erzwungene Rk. mit dem Aktor aufnötigt. Für die gegenseitige Beeinflussung zweier in demselben Medium stattfindenden Rkk. schlagen die Vff. den Ausdruck Rk.-„Koppelung" vor. Induktor u. Acceptor haben bei der Koppelung einen unter sich gleichen, dem Aktor entgegengesetzten chemischen Charakter. Für die Erkennung des Charakters der Rk. ist es wichtig zu wissen, in welchem Verhältnis sich der Aktor zwischen Induktor und Acceptor teilt („Induktionsfaktor"). Die experimentelle Best. des maximalen Induktionsfaktors klärt über die Koppelungsursache auf; denn sie schließt Koppelungsglieder aus, welche zu anderen stöchiometrischen Verhältnissen führen als das experimentell gefundene. Welche der drei beteiligten Stoffe eventuell Zwischenstoffe bilden, kann durch passende Variation der beteiligten Stoffe gefunden werden.

Die von den Vff. durchgeführte Systematik basiert auf der Abhängkeit der Induktion von der spezifischen Natur der drei Bestandteile (I. Zwei unspezifische Bestandteile, a) Aktor und Acceptor, b) Induktor u. Acceptor. II. Ein unspezifischer Bestandteil d) Aktor, e) f) Acceptor, bezw. Induktor.) Alle diese Fälle sind realisiert. Die Koppelung beruht bei a) auf einer Zwischenstufe des Induktors, bei b) auf einer des Aktors, bei d) auf Komplexbildung zwischen Acceptor und Induktor, bei e) auf einer solchen zwischen Aktor und Induktor, bei f) zwischen Aktor und Acceptor. Typische Rkk. und die für die verschiedenen Arten von Koppelung nötigen Voraussetzungen und die charakteristischen Unterschiede der verschiedenen Koppelungen werden besprochen und zusammengestellt. (Z. f. physik. Ch. **46**. 777 bis 817. [Nov. 1903.] Leipzig. Phys. Chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

W. Nernst, *Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* An der Grenzfläche zweier Phasen stellt sich das Gleichgewicht unendlich schnell her. Alsdann hängt die Auflösungsgeschwindigkeit eines Körpers nur von der Diffusionsgeschwindigkeit des an der Grenzschicht in gesättigter Lsg. befindlichen Stoffes in das Innere der Lsg. hinein ab. Hat die Lsg. (z. B. HCl) infolge guter Rührung die konstante Zus. c, ist F die Oberfläche des zu lösenden Körpers (z. B. MgO), δ die Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsschicht, D der Diffusionskoeffizient der HCl, so wird in der Zeit dt $D F \frac{c}{\delta} dt$ MgO in Lsg. gehen, und δ kann aus der Auflösungsgeschwindigkeit berechnet werden. So sind die verschiedenartigsten Rk.-Geschwindigkeiten in heterogenen Systemen (auch elektrochemische Rkk.) einer Berechnung in absolutem Maß zugänglich.

Da die Diffusionsgeschwindigkeiten die heterogenen Rkk. regeln, ist die Übertragung der Van't Hoffschen Theorie von der Rk.-Ordnung auf heterogene Rkk. unstatthaft. Auch bei heterogenen katalytischen Rkk. (Pt-Asbest, Pt-Lsgg.) regelt nicht der Mechanismus der Rk., sondern die Diffusion der reagierenden Stoffe zum Katalysator die Geschwindigkeit. (Z. f. physik. Ch. **47**. 52—55. [Aug. 1903.] 26/1. 1904. Göttingen.) W. A. Roth-Berlin.

S. Motylewski, *Über Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkte, und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbestimmung.* Als Erweiterung einer Unters. Traubes (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3076; C. **92**. I. 8) sind vom Vf. Kapillaritätskonstanten geschmolzener Salze bestimmt worden, wodurch einige früher aufgestellte Gesetze erneute Stütze gefunden haben. Nennt man die Tropfengewichte bezogen auf W. von 0° T, so ist der Wert für KBF_4 103, $K_2B_2O_4$ 155, Kaliumplumbat 189, $NaBF_4$ 119, $Na_2B_2O_4$ 229. T_{Na-K} nimmt mit der Wertigkeit des Anions zu. Außerdem sind noch die folgenden Werte bestimmt worden:

	T		T		T
Bleichlorid	165	Silberpyrophosphat	384	Manganbromür	78
Bleibromid	143	Thalliumchlorür	149	Arsenjodid	45
Bleijodid	106	Thalliumjodür	137	Antimontrichlorid	67
Bleioxyd	181	Thalliumsulfat	140	Antimontribromid	67
Bleimetaborat	185	Kupferchlorür	132	Antimontrijodid	68
Bleimetaphosphat	256	Kupferbromür	111	Wismutchlorid	85
Bleiarseniat	262	Zinkchlorid	72	Wismutbromid	78
Bleiorthophosphat	275	Zinkbromid	44	Calciumchlorid	204
Silberchlorid	237	Zinkjodid	46	Calciumbromid	161
Silberbromid	192	Kadmiumchlorid	105	Calciumjodid	146
Silberjodid	137	Kadmiumbromid	87	Strontiumchlorid	220
Silberchlorat	125	Kadmiumjodid	58	Strontiumbromid	206
Silbernitrat	194	Zinnchlorür	111	Strontiumjodid	162
Silbermetaphosphat	148	Zinnbromür	75	Bariumchlorid	229
Silbersulfat	365	Zinnjodür	46	Bariumbromid	209
Silberorthophosphat	246	Manganchlorür	103	Bariumhydrat	272

Hieran anschliefsend werden die DD. einiger Salze beim F. mitgeteilt, für welche zum Teil schon QUINCKE Zahlen (in Klammern) veröffentlicht hat. D. für NaCl 1,74 (1,612), KCl 1,60 (1,612), NaBr 2,36 (2,44), KBr 2,10 (2,199), NaJ 2,71, KJ 2,47 (2,497), $NaO_2C \cdot CH_3$ 1,27, $KO_2C \cdot CH_3$ 1,13, $CaCl_2$ 2,20 (2,12), $BaCl_2$ 3,49 (3,70). Diese Zahlen bilden die Grundlage zur Berechnung von γ = Kapillaritätskonstante, $\frac{m}{D}$ Molekularvolumina und von α^2 der spez. Kohäsionskonstante, die nach QUINCKE, nicht nach Vf., gewisse Gesetzmäßigkeiten hat. Dazu wurde die molekulare Oberflächenenergie $\alpha\left(\frac{m}{D}\right)^{2/3}$ berechnet.

	T	γ	α^2	α^2 nach QUINCKE	$\frac{m}{D}$	$\alpha\left(\frac{m}{D}\right)^{2/3}$
NaCl	152	11,55	6,63	8,41	33,67	120,4
KCl	132	10,03	6,55	8,76	46,56	162,7
NaBr	138	10,48	4,44	4,08	43,64	112,1
KBr	122	9,26	4,41	4,49	56,66	136,7
NaJ	126	9,57	3,53	—	55,15	134,3
KJ	112	8,51	3,44	4,84	67,00	155,3
$C_2H_3O_2Na$	52	3,95	3,11	—	64,56	63,5
KCN	129	9,80	8,67	—	57,52	145,9
$CaCl_2$	204	15,50	7,04	9,49	50,45	211,6
$BaCl_2$	229	17,40	4,98	8,29	60,75	268,8

Löslichkeitsbestimmungen auf kapillarem Wege führten zu dem Resultat, dafs W. von *Heptylalkohol* 0,33%, vom Oktylalkohol 0,087% bei 15° enthält. Für wss. Lsgg. einiger anderer Stoffe wie Bzl., Toluol, Xylol wurde die Steighöhe gemessen. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 410—18. 17/2. 1904. [2/12. 1903.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

Augustin Charpentier, *Fortleitung der n-Strahlen.* (Vgl. S. 563.) Die Fortleitung der n-Strahlen erfolgt nicht nur an Metalldraht, sondern auch an anderen Stoffen, wie Glas und Holz. Vf. hat diese Erscheinung mit Hilfe der Phosphoreszenz näher untersucht und macht hierüber nähere Mitteilungen. Die Fortleitung nimmt

merkliche Zeit in Anspruch (bei 10,5 m 12—13 Sekunden); das Lumineszenzgleichgewicht des Phosphoreszenzschirmes stellt sich in mehreren Schwingungen mit einer Periode von einigen Sekunden ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 414—16. [15/2.*].) MITTASCH.

A. Debierne, *Emanation des Aktiniums.* Mißt man die Energie der Emanation durch ihren Ionisierungseffekt, so ergibt sich, daß sie vom Beginn ab nach einer Exponentialformel verschwindet, und zwar fällt sie in 3,9 Sekunden auf den halben Wert (die Ra-Emanation in 4 Tagen). Die eigentlich charakteristische Eigenschaft der Emanation ist aber die Erzeugung induzierter Aktivität auf festen Körpern. Diese aktivierende Energie der Emanation folgt nicht dem gleichen einfachen Gesetz, sondern sie wächst anfangs rasch, passiert ein Maximum und fällt erst nach geraumer Zeit regelmäßig ab. Vf. wird hierdurch zu der Vorstellung geführt, daß die Emanation sich aus zweierlei Energiecentren zusammensetzt. Die ersten, ursprünglichen, ionisieren das Gas, wahrscheinlich durch Aussendung von Becquerelstrahlen, und gehen in die zweiten, aktivierenden Centren über, welche keine merkliche Ionisierung hervorrufen, dagegen aber induzierte Aktivität. Nimmt man an, daß die aktivierenden Centren rascher als die ionisierenden zerfallen, so gelangt man für die induzierte Aktivität zu einer Zeitkurve, wie sie wirklich beobachtet wird. Die Abnahme der induzierten Aktivität ist regelmäßig (in 40 Minuten auf die Hälfte). (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 411—14. [15/2.*].) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

D. Helbig und **G. Fausti**, *Studium der flüssigen Salzsäure als elektrolytisches Lösungsmittel.* Aus den Verss., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, folgert Vf.: 1. Die flüssige Salzsäure zeigt bei ihrem Kp. bei gewöhnlichem Druck ein spezifisches Leitvermögen von $0{,}167 \cdot 10^{-6}$, ziemlich gleich dem Werte, der von KOHLRAUSCH für ganz reines W. beobachtet wurde. 2. Die flüssige Salzsäure löst von den untersuchten Chloriden — geprüft wurden die *Chloride* von *K*, *Li*, NH_4, *Cu*, *Pb*, *Pt*, *Au*, *Sb* u. *Sn* — einzig und allein $SnCl_4$, aber auch diese Lsg. zeigte keine von der der Salzsäure verschiedene Leitfähigkeit. Man muß also annehmen, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die flüssige Salzsäure nicht im stande ist, die Dissociation irgend einer Verb. zu bewirken. Die Verss. sollen fortgeführt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. 30—37. 3/1.) ROTH-Breslau.

Otto Ruff u. **Wilhelm Plato**, *Über die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen.* Titantetrafluorid, Zinntetrafluorid, Antimonpentafluorid, sowie gemischte Antimontrifluoride und Pentafluoride. Zum Teil gemeinsam mit **Graf**. Nach dem Schema $x(HF_2) + MCl_n \rightleftharpoons MF_n + 2xHCl$ gelingt es unter völligem Ausschluß von W., die obigen Fluoride darzustellen. Zur Darst. reiner, wasserfreier HF benutzten die Vff. Kaliumfluoridfluorwasserstoffdoppelsalz, trockneten es in gepreßten eisernen Schalen, welche in Vakuumexsikkatoren mit Porzellanuntersatz eingesetzt wurden. Als Trockenmittel wird frisch geschmolzenes Ätzkali in Sandbadschalen mit hineingegeben. Man evakuiert und erhitzt im Sandbad 24—48 Stdn. auf 150°, während man alle 6—8 Stdn. das Salz frisch zerreibt u. das Ätzkali frisch schmilzt. Das trockne Salz wird in einer Platinretorte (s. Figur im Original) durch Erhitzen zers., die HF im Platinkühler kondensiert u. durch ein kupfernes Verbindungsrohr in einen stark gekühlten Kupferballon übergeleitet. Dieser ist nach außen durch ein kupfernes, mit $CaCl_2$ gefülltes U-Rohr geschützt. Die Dichtung wird bei Platin

auf Platin mit S, bei Platin auf Cu mit Platinfolie hergestellt. Nach beendeter Dest. kann der Kupferballon durch einschraubbare Verschlußstücke u. Bleidichtungen gegen Feuchtigkeit vollständig geschützt werden. Titantetrafluorid. Wenn man den Kupferballon mit HF auf 25° erwärmt, erhält man einen gleichmäßigen Gasstrom, der durch eine geeignete Verbindung durch einen Bleistopfen hindurch in die gekühlte Platinretorte geleitet werden kann. In eine hinreichende Menge darin kondensierter HF gießt man langsam die Hälfte der theoretischen Menge $TiCl_4$. Die Rk. vollzieht sich unter Entw. von HCl. Nach einigem Stehen destilliert man aus einem Ölbade bei 200° mit Platinkühler u. treibt TiF_4 mit freier Flamme in kleine Kupfergefäße, die gekühlt werden. Kp. von TiF_4 ist 284° korr., $D^{20,5}$. 2,798, D^{11}. 2,833. Die DD. entspricht bei 440° ziemlich der theoretischen für TiF_4. — Die Herst. von Antimonfluoriden ist etwas schwieriger, weil die Rk. langsamer verläuft. Man muß längere Zeit am Rückflußkühler erhitzen. Wenn man nach 8 Stdn., wo die HCl-Entw. nachläßt, destilliert, so geht bei 90° HF und HCl weg, und zurück bleibt eine gelbliche, erstarrende Fl., ein Gemisch von $SbCl_5$ und ca. 2 SbF_5. Dieses verliert über 90° Cl, indem $SbCl_5$ in $SbCl_3$ verwandelt wird. Bei 125° beginnt die Dest. eines Gemisches von $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 bis 225°. Dann steigt Kp. plötzlich auf 390° (korr.), wobei eine Fl. der Zus. Sb_3F_{11} = SbF_5 + 2SbF_3 übergeht. Wenn man dagegen von Anfang an 3 Tage am Rückflußkühler erhitzt, so sd. das Reaktionsprod. bei 155°, und nur SbF_5 geht über. *Antimonpentafluorid* ist eine ölige, farblose, in der Kälte erstarrende Fl., welche z. B. Paraffin löst, aber Glas kaum angreift. Sie ist hygroskopisch und bildet ein Hydrat $SbF_5 \cdot 2H_2O$. Kp. 155°, $D^{23,7}$. 2,993. Aus einem Gemisch von SbF_5 und SbF_3 erhält man beim Destillieren je nach den angewandten Mengenverhältnissen neben den Komponenten $SbF_5 \cdot 2SbF_3$ und $SbF_5 \cdot 5SbF_3$, nicht SbF_4. Bei einem Überschuß von SbF_5 erhält man stets bei 390° Sb_3F_{11}. *Antimonpentafluoriddiantimontrifluorid*, eine farblose, kristallinische, hygroskopische M. Bei wiederholter Dest. reichert sich SbF_3 an. D^{21}. 4,188, DD^{444}. 188 u. 192,3 ($^1/_3 Sb_3F_{11}$ theoretisch 189,7), $D^{20,9}$. von SbF_3 = 4,379. Vereinigung von SbF_5 und SbF_3 geschieht unter Kontraktion. — *Antimonpentafluoridpentaantimontrifluorid*, $SbF_5 \cdot 5SbF_3$. Kp. 384° (korr.). Vielleicht existiert noch $SbF_5 \cdot 3SbF_3$. — *Zinntetrafluorid*, SnF_4. Wenn man ähnlich wie bei SbF_5 zwei Tage lang erhitzt, so bleibt kein freies $SnCl_4$ vom Ausgangsmaterial zurück. Aber von 130—220° geht $SnCl_4$ über in einer Menge, welche auf die Zus. des Rückstandes, $SnCl_4 \cdot SnF_4$, deutet. Wenn bei 220° keine Dest. mehr sichtbar ist, dann kühlt man eine am Stopfen der Retorte befindliche Hülse mit W. und sublimiert bei 750° SnF_4 an diese in Form einer strahlig kristallinischen M. an. Sie ist hygroskopisch, sll. in W. D. 4,780. Im folgenden sind die Molekularvolumen von Fluoriden u. entsprechenden Chloriden aufgeführt; man erkennt, daß die DD. bei den Fluoriden unverhältnismäßig hoch sind gegenüber denen der Chloride: $TiCl_4$ 110, TiF_4 45,8, $SbCl_5$ 127, SbF_5 72, $SbCl_3$ 74,0, SbF_3 40,3, Sb_3F_{11} 136, $SnCl_4$ 97, SnF_4 40,8. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 673—83. 20/2. [25/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

Louis Meunier, *Einwirkung von Kohlensäure auf die Lösungen von Natriumnitrit.* C. MARIE und R. MARQUIS haben kürzlich (S. 783) die Richtigkeit der vom Vf. gemachten Beobachtung, wonach CO_2 die HNO_2 der $NaNO_2$-Lsg. nicht verdrängen kann (S. 439), bestritten, wobei sie sich auf folgende drei Verss. stützten. Wird CO_2 in eine $NaNO_2$-Lsg. geleitet, welche KJ und Stärkekleister enthält, so färbt sich dieser intensiv blau. Wird eine jodkaliumhaltige $NaNO_2$-Lsg. mit CO_2 gesättigt, so färbt diese Chlf. deutlich violett. Wird CO_2 zuerst durch eine $NaNO_2$-Lsg. und darauf in eine KJ und Stärkelsg. enthaltende Waschflasche geleitet, so wird die Stärkelsg. schwach gebläut. Vf. weist nach, daß die reichliche Abspal-

tung von HNO_2 in den beiden ersten Verss. lediglich auf die Ggw. von KJ in den Lsgg. zurückzuführen ist, während er den dritten Vers. mit der Annahme erklärt, daſs das von MARIE u. MARQUIS verwendete $NaNO_2$ geringe Mengen von Haloidsalzen enthalten haben müsse, welche in den erwähnten Verss. die gleiche Wirkung wie das KJ ausüben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 502—3. [22/2.*].)
DÜSTERBEHN.

Leroy Wiley Mc Cay u. **William Foster jr.**, *Über die Trisulfoxyarsensäure.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. **37**. 64; C. **1903**. II. 1266.) Aus einer Lsg., welche durch Einw. von Magnesiumoxyd auf As_2S_5 gebildet war, konnte nach Abscheidung des gel. MgO durch NaOH das tertiäre Salz der Trisulfoxyarsensäure isoliert werden. Zu dem Zweck versetzten die Vff. die Lsg. mit A. in der Kälte. Dabei scheiden sich farnkrautähnliche Formen rein weiſs ab. Durch WEINLANDs Reagens wird zunächst in der Kälte nichts gefällt. Nach längerer Zeit und in der Wärme wird die Lsg. gelb u. scheidet Schwefelantimon ab. Wenn man die ursprüngliche Lsg. mit HCl ansäuert, schüttelt und filtriert, so erhält man ein klares Filtrat, das sich beim Kochen nur wenig trübt, während Natriumdisulfoxyarseniat beim Erhitzen rasch zerfällt. *Bariumtrisulfoxyarseniat* scheidet sich langsamer aus als die Disulfoverb. (Ber. Dtsch chem. Ges. **37**. 573—74. 20/2. [18/1.] Princeton, New-Yersey.)
MEUSSER.

Ernst Cohen u. **W. E. Ringer**, *Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon.* (*Erste Mitteilung.*) Die bisher ausgeführten Arbeiten über das explosive Sb und ihre widerspruchsvollen Resultate werden ausführlich diskutiert (besonders GORE 1855 und PFEIFFER 1881). Die Vff. stellen das explosive Sb stets durch Elektrolyse von salzsauren $SbCl_3$-Lsgg. her; als Kathode dient ein Pt-Draht. Auf die Analysen wird groſse Sorgfalt verwendet. Aus dem explodierten Sb wird das $SbCl_3$ durch eine Mischung von absol. A. und Ä. gel., Sb und Cl bestimmt, das metallische Sb wird gel. und elektrolytisch bestimmt.

Vor und nach der Explosion ist das $SbCl_3$ nicht mechanisch in den Sb eingeschlossen; ein wenig HCl (in zwei Verss. 0,03 und 0,06%) werden eingeschlossen, auch etwas W. und eventuell der Lsg. zugesetzte Substanzen. Die Konzentration der HCl ist fast ohne Einfluſs auf die Zus. des explosiven Sb. Eine bedeutende Erhöhung der Stromdichte vermindert die beim Schmelzen ausgetriebene $SbCl_3$-Menge ein wenig (Erhöhung auf das Zehnfache um etwa 10%). Steigt der Gehalt der $SbCl_3$-Lsg. von 3 auf 86%, so steigt die beim Schmelzen ausgetriebene $SbCl_3$-Menge von 1,64 auf 10,51%. Reines Sb scheidet sich nie ab. Sb aus Lsgg., die weniger als 10% $SbCl_3$ enthalten, bei 15° abgeschieden, ist nicht explosiv, bläht sich beim Erhitzen nicht auf und hat keinen Metallglanz. Die Temperatur ist von groſsem Einfluſs. Bei 0° liefert eine 15,6%ige $SbCl_3$-Lsg. glänzendes, explosives Sb, bei 30° abgeschieden besitzt es beide Eigenschaften nicht mehr. Ist die Lsg. 21,2%ig., so ist das bei 30° abgeschiedene Metall noch explosiv und glänzend, das bei 50° abgeschiedene nicht mehr. Eine 10%ige $SbCl_3$-Lsg. liefert bei 16—17° explosives Sb, bei 23° unexplosives, schwankt die Temperatur zwischen 21 und 25°, so scheiden sich beide Arten aufeinander ab. Auch die Stromdichte ist bei 10%igen Lsgg. von groſsem Einfluſs auf die Natur des abgeschiedenen Metalls. (Z. f. physik. Ch. **47**. 1—28. 26/1. 1904. [Juni 1903.] Utrecht und den Helder.)
W. A. ROTH-Berlin.

V. Auger u. **M. Billy**, *Über die Erdalkalimanganimanganate.* Die bis jetzt bekannten Erdalkalimanganate sind mit Ausnahme des Bariummanganats, $BaMnO_4$, auf trockenem Wege unter Anwendung höherer Temperatur dargestellt worden. Wie Vff. gefunden haben, enthalten diese Prodd. sämtlich weniger O, als der Formel $M''MnO_4$ entspricht. Ferner besteht das von DULAURIER beschriebene Calciummanganat lediglich aus einem Gemisch von Kalk, MnO_2 und Calciummanganit.

— Schmilzt man Gemische von Erdalkalibase, $KMnO_4$ und Alkalinitrat bei Temperaturen zwischen 180° u. 250° zusammen, so entsteht unter O-Entw. eine grüne M., die bei der Behandlung mit dem geeigneten Lösungsmittel ein blaugrünes, in W. unl. Manganimanganat, $Mn_2O_5M_2''\cdot H_2O$ = OH·M''·O·OMn·O·M''·O·MnO_2·O·M''·OH, hinterläßt. Auch das Li bildet ein solches Manganimanganat. Zur Darst. des *Bariummanganimanganats*, $Mn_2O_5Ba_2\cdot H_2O$, engt man in einem Kolben Barytlauge bis zur Breikonsistenz ein, setzt auf 1 Tl. BaO 5 Tle. eines äquimolekularen Gemisches von KNO_3 u. $NaNO_3$ hinzu, mischt, trägt sodann auf 4 Mol. BaO 1 Mol. $KMnO_4$ ein und erhitzt das Ganze im Luftbade so lange auf 280°, bis die O-Entw. aufhört, und die M. grün geworden ist. Nach dem Erkalten wäscht man zuerst mit sd., darauf mit k. W. gründlich aus und trocknet im Exsikkator. Das gleiche Prod. erhält man, wenn man das $KMnO_4$ durch Bariummanganat ersetzt, oder wenn man Bariummanganat mit überschüssigem Barytwasser und etwas A. kocht. Das Bariummanganimanganat, welches mit dem ROSENSTIEHLschen Prod. $Mn_2O_5Ba_2$, dem Kasseler Grün, identisch ist, verliert sein W. bei Rotglut noch nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 500—2. [22/2.*].) DÜSTERBEHN.

F. Haber und **G. Van Oordt**, *Über Berylliumverbindungen*. Ältere Angaben über Berylliumhydroxyd, insbesondere die von GMELIN u. SCHAFFGOTSCH, stehen miteinander nicht im Einklang. Die Vff. haben sich bemüht, die Widersprüche durch ein systematisches Studium zu beheben, und haben gefunden, daß durch Laugen gefälltes *Berylliumhydroxyd* aus einem „Frisch- oder Jugendzustand" in einen stabilen übergeht, der gänzlich von jenem verschieden ist. Ersterer ist voluminös, zieht CO_2 an, ist ll. in K_2CO_3, KOH, $(NH_4)_2CO_3$ u. SS., der letztere dagegen körnig, wenig empfindlich gegen CO_2, unl. in K_2CO_3, verd. Alkali u. SS. Durch 10-n. KOH wird er in der Hitze rasch gel.

Experimentelles. Das verwandte basische Berylliumcarbonat war nur mit wenig Eisen verunreinigt, dessen Anwesenheit von KRÜSS u. MOHART früher nicht mit Bestimmtheit erkannt worden ist. Man kann diese Verunreinigung beseitigen und erhält mit solchem Präparat eine farblose Lsg. in HCl. Zuerst ermittelten die Vff. die Löslichkeit möglichst junger Hydroxydformen in NaOH. Einerseits gossen sie in wenig HCl gel. $BeCO_3$ in so viel NaOH-Lauge ein, wie nicht ausreichte, um alles wieder zu lösen. Das Filtrat titrierten sie mit Phenolphtalein als Indikator u. bestimmten den Be-Gehalt gewichtsanalytisch durch Fällung mit NH_3. Andererseits behandelten sie durch k. NH_3 gefälltes Hydroxyd mit der nicht völlig lösenden Menge $^1/_1$-n. NaOH. Je nach der Zeit und der Behandlung des Hydroxyds fielen die Löslichkeitswerte verschieden aus. Während z. B. auf 7,93 Mol. NaOH 1 Mol. $Be(OH)_2$ gel. waren, schieden sich nach dem Kochen 95,66% Hydroxyd aus (nach genaueren Verss. ist das Verhältnis vor und nach dem Kochen 1 : 27,5); während in einer Anfangslsg. 1,244 g BeO im l enthalten waren, betrug der Gehalt nach drei Wochen nur 1,211 g. Genau lassen sich die Zahlen indes nicht reproduzieren, da bei den Eingußverss. neben der jüngsten Modifikation eine gealterte flockige, sich leicht absetzende besteht und die NaOH-Lauge keineswegs gegen die jüngste Form gesättigt zu sein braucht. In Molen pro l Lauge beträgt die Löslichkeit für sehr junge Formen und Zimmertemperatur ca.:

NaOH	1,99 n	0,65 n	0,39 n
$Be(OH)_2$	0,66	0,144	0,06 Mole/l.

Als sie in einem anderen Falle mit NH_3 gefälltes Hydroxyd erst auf Ton, dann über H_2SO_4 eine Woche lang trockneten, stellten sie fest, daß die Löslichkeit desselben auf ca. $^1/_{30}$ zurückgegangen war. Diese beträgt bei gealterten $Be(OH)_2$-Formen in 100° heißer NaOH-Lauge:

NaOH	0,106	0,39	0,97	2,0 n
Mole NaOH	331	183	91,8	49 pro 1 Mol. $Be(OH)_2$.

Hiernach kann $Be(OH)_2$ von Al durch NaOH nicht vollständig getrennt werden, weil die Löslichkeit des Hydroxyds zu groſs bleibt. Wenn nun eine analytische Methode hierauf nicht gebaut werden kann, so ist doch die Trennung technisch vielleicht insofern verwertbar, daſs man das Altern unter W. oder durch Trocknen bewirkt und dann mit $^1/_2$—$^1/_1$-n. NaOH-Lauge extrahiert. Besondere Verss. haben ergeben, daſs $Al(OH)_3$ unter gleichen Bedingungen bedeutend weniger schnell altert. Graf SCHAFFGOTSCH hatte beobachtet, daſs beim Kochen gefälltes $Be(OH)_2$ nach dem Auswaschen ll. in verd. KOH war. Er glaubte es aber mit einem K-Berylliat zu tun zu haben. Daſs dem nicht so ist, hat die NH_3-Fällung u. deren Verhalten erwiesen. Wie aber ist die Löslichkeit zu deuten? Diese erklärt sich dadurch, daſs beim Kochen im ersten Moment ein Nd. fällt, welcher nach dem Auswaschen junges $Be(OH)_2$ darstellt, daſs in verd. Lauge l. ist. Berylliumchlorid löst sich in 10-n. K_2CO_3-Lsg. klar auf. Wenn man mit der doppelten Menge W. verd. und kurze Zeit kocht, entsteht ein flockiger Nd., der nach dem Waschen in $^1/_1$-n. NaOH ll. ist, während er, ein Zeichen des gealterten Zustandes, sich langsam und unvollständig in 10-n. K_2CO_3 auflöst. Allgemein hat sich ergeben, daſs im Fortgang des Alterns die Löslichkeit in k. K_2CO_3 schwindet, bevor die Löslichkeit in verd. k. Ätzkali auf den Mindestwert gesunken ist. Hieraus ergibt sich ein Weg, das Alter einer Modifikation aus dem Verhalten gegen K_2CO_3 festzustellen. Die Altersformen können in ihrem Verhalten gegen SS. klassifiziert werden. Ammoniumcarbonat scheint ähnlich wie Alkali zu wirken. Die Löslichkeit mit dem Altern geht zuerst gegen KCO_3, dann gegen Ammoniumcarbonat u. verd. Alkali gegen ein Minimum zurück, u. schlieſslich greifen auch die SS. nur noch schwer an. Auch die ältesten Formen werden von h. 10-n. Lauge in der Kälte und schneller in der Wärme gel. Gegen CO_2 ist eine gealterte Modifikation äuſserst widerstandsfähig. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 377—98. 17/2. 1904. [10/11. 1903.] Karlsruhe i. B. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.) MEUSSER.

Theodore William Richards u. **Frederic Bonnet**, *Das veränderliche hydrolytische Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat.* Die Vff. wenden neue physikalisch-chemische Methoden auf das Problem an. Das violette Salz wird durch langsames Eintragen von A. in stark gekühlte CrO_3-H_2SO_4-Mischungen hergestellt und aus der Lsg. mit A. gefällt. — Diffundiert violettes Salz durch Pergamentpapier, so ist der diffundierte Anteil nur sehr wenig basischer als der zurückgebliebene. Beim grünen Salz ist das Umgekehrte der Fall, und die Differenzen sind gröſser. — Die Inversion von Rohrzucker kann der Farbe wegen nicht polarimetrisch verfolgt werden, die Vff. wählen den kryoskopischen Weg. Die gekochte grüne Lsg. invertiert bei 17° schnell, etwa 12-mal so stark als die violette. Durch Vergleich mit HCl folgt, daſs die auf 100° erwärmte 0,25-n. grüne Lsg. so viel $H^·$ enthält, wie eine 0,133-n. HCl-Lsg. Auf 3,7 Cr kommt 1 H. Eine bei 50° hydrolysierte (grüne) Lsg. enthält etwas weniger S. als die gekochte. Bei 30° wird die violette Lsg. zum Teil in grüne verwandelt; die Rk. geht so langsam, daſs beide bei 30° gehaltenen Lsgg. erst nach etwa einem Monat identisch sind. Die Normalität der $H^·$ ist bei der 0,25-n. Lsg. bei 50° etwa 0,10, bei 30° etwa 0,04.

Durch A. und Ä. wird die freie S. fortgeschafft und die Lsg. aufgekocht. Nach 12-maligem Wiederholen erhält man das konstante Atomverhältnis $Cr : SO_4 = 1 : 1$. Die Formel des so erhaltenen Prod. ist aber nicht einfach $CrOHSO_4$, denn die Lsg. reagiert sauer. Schüttelt man die $Cr_2(SO_4)_3$-Lsg. in der Kälte mit $Cr(OH)_3$, so sinkt das Verhältnis $Cr_2 : SO_4$ auf $2 : 1{,}59$ [$Cr_2(SO_4)_4(OH)_7$?].

Die Vff. versuchen, aus der Zus. des vom $BaSO_4$ mitgerissenen Cr-Salzes Schlüsse auf die Formel des in Lsg. befindlichen Chromsulfats zu machen. Der hauptsächlich eingeschlossene Körper ist Chromsulfat, die B. dieses komplexen Sulfats erfordert, besonders bei tiefen Temperaturen, Zeit. In den bei 20° hergestellten chromreichsten Fällungen finden sich 2 Atome Cr mit 1,6 Atomen S verbunden, wie in den mit $Cr(OH)_3$ gesättigten Cr_2SO_4-Lsgg. selbst. Bei einem Überführungsvers. im HITTORFschen App. wandert kein grünes Cr-haltiges Anion zur Anode. Jedes Cr-Atom scheint nur eine Ladung zu tragen ($CrO^{\cdot}$ oder $Cr[OH]_2^{\cdot}$?; doch sind auch komplexere Kationen, deren Valenz der Zahl der Cr-Atome gleich ist, möglich). Die starke Abnahme der Gefrierpunktserniedrigung beim Schütteln der Lsgg. mit $Cr(OH)_3$ weist darauf hin, daſs wenigstens ein Körper mit sehr groſsem Molekulargewicht entsteht. Daſs der Vorgang ein hydrolytischer ist, folgt daraus, daſs S. die grünen Lsgg. violett färbt und auch NH_4Cl das Grün etwas zurückdrängt.

Eine bestimmte Formel kann dem basischen Komplex zur Zeit noch nicht gegeben werden; es scheint, daſs mindestens 47% des Säureradikals durch Hydroxyl ersetzt sind, doch existieren möglicherweise mehrere Prodd. der Hydrolyse nebeneinander. (Z. f. physik. Ch. **47**. 29—51. 26/1.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Trillat, *Aktivierende oder paralysierende Einflüsse, welche auf das als metallisches Ferment geltende Mangan ausgeübt werden.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 190—95. 20/2. — C. **1904**. I. 499.) DÜSTERBEHN.

E. Rimbach, *Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser.* (III. Mitteilung.) Uranyldoppelsalze. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1298; C. **1902**. I. 1086.) In Gemeinschaft mit BÜRGER u. GREWE hat Vf. die folgenden Salze teils definiert, teils neu gewonnen. *Uranylkaliumchlorid*, $UO_2Cl_2 \cdot 2KCl + 2H_2O$. Aus früheren Angaben geht schon hervor, daſs sich das Salz bei mittlerer Temperatur im Umwandlungsintervall befindet, bei niederer eine Zers. erleidet in der Art, daſs die gesättigte Lsg. an Uranylchlorid Anreicherung erfährt. Über 60° ist das Salz unzersetzt in W. l. Die Ermittlung der Zus. der „inkongruent gesättigten“ Lsg. hat einen Weg gegeben, auf welchem man auch bei mittlerer Temperatur zu dem Doppelsalz gelangen kann, wenn nämlich die Lösung die Zers. hindernde Komponente, in diesem Fall das Uranylchlorid, im Überschuſs enthält. Ebenso wirkt aber auch, wie BERZELIUS fand, ein Gehalt von mindestens 15% HCl. Diese Wirkung ist allgemein u. findet sich auch bei den Nitraten, wo HNO_3 den gleichen Effekt hat. Es scheint demnach der die Zers. aufhebende Anteil der negative, weniger der positive Bestandteil zu sein. — *Uranylammoniumchlorid*, $UO_2Cl_2 \cdot 2NH_4Cl + 2H_2O$, sll., befindet sich auch bei mittlerer Temperatur im Umwandlungsintervall. — *Uranylrubidiumchlorid*, $UO_2Cl_2 \cdot 2RbCl + 2H_2O$, ist aus den Komponenten leicht zu gewinnen. Es ist nach **Sachs**, von dem alle kristallographische Messungen herrühren, wohl dem K-Salz isomorph. Gegen W. verhält es sich jedoch anders wie dieses, da es sich unverändert darin löst und daraus umkristallisiert werden kann. — *Uranylcäsiumchlorid*, $UO_2Cl_2 \cdot 2CsCl$, ist wasserfrei, verhält sich analog dem vorigen. — *Uranyltetramethylammoniumchlorid*, $UO_2Cl_2 \cdot 2N(CH_3)_4Cl$, fluoreszierende, dem quadratischen System angehörende Kristalle. $a : c = 1 : 0{,}9057$, spaltbar nach der Pyramide. Bei 29,8° sind 41,19 g in 100 g W. gel. — *Uranyltetraäthylammoniumchlorid*, $UO_2Cl_2 \cdot 2N(C_2H_5)_4Cl$, quadratisch, $a : c = 1 : 0{,}9094$, isomorph mit dem vorigen, löst sich unzersetzt in W. — *Uranylkaliumnitrat*, $UO_2(NO_3)_2 \cdot KNO_3$, aus einer Lsg. der Komponenten mit überschüssiger HNO_3, sehr hygroskopisch, dem rhombischen System angehörend. $a : b : c = 0{,}7015 : 1 : 1{,}1560$. Bei niederer Temperatur scheidet sich neben unzersetztem Doppelsalz in W. KNO_3 ab, während die Lsg. $UO_2(NO_3)_2$ im Überschuſs enthält. Bei 60° ist das Umwand-

lungsintervall überschritten. — *Uranylammoniumnitrate*, $UO_2(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$, wie voriges zu gewinnen. Dimorph: Rhombisch, isomorph mit dem K-Salz, und hexagonal rhomboedrisch, sehr zerfließlich. Für jene Form ist a : b : c = 0,7003 : 1 : 1,1419. Optisch und dem W. gegenüber verhält es sich wie das K-Salz. — *Uranylrubidiumnitrat*, $UO_2(NO_3)_2 \cdot RbNO_3$, aus den Komponenten in Ggw. von HNO_3. Hexagonal rhomboedrisch mit dem Achsenverhältnis a : c = 1 : 1,0074. Erst von 80° ab wird es durch W. nicht mehr zers. 100 g W. lösten dann 69,46—69,55 g auf. — *Uranylcäsiumnitrat*, $UO_2(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$, isomorph mit der Rubidiumverb. a : c = 1 : 1,0117, es zerfällt durch W. bei gewöhnl. Temperatur in Doppelsalz u. Cäsiumnitrat. — *Uranylkaliumsulfat*, $(UO_2)SO_4 \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$, ist gegen W. beständig; bei 25° lösen sich in 100 g W. 10,38—10,73. — *Uranylammoniumsulfat*, $(UO_2)SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$, stabil gegen W. — *Uranylrubidiumsulfat*, $(UO_2)SO_4 \cdot Rb_2SO_4 + 2H_2O$, luftbeständige Kristalle. — *Uranyldikaliumsulfat*, $(UO_2)SO_4 \cdot 2K_2SO_4 + 2H_2O$, zerfällt im Gegensatz zum Monosalz mit W. nach der Gleichung:

$$(UO_2)SO_4 \cdot 2K_2SO_4 \rightleftharpoons (UO_2)_2SO_4 \cdot K_2SO_4 + K_2SO_4$$

bis 80°. — *Uranylhydroxylaminsulfat*, $2(UO_2)SO_4 \cdot (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, gelbgrüne Kristallwarzen, sll. in W. — *Uranylnatriumchromat*, $2(UO_2)CrO_4 \cdot Na_2CrO_4 + 10H_2O$, warzige, gelbe Kristalle, welche durch W. bei gewöhnlicher Temperatur keine Zers. erleiden. — *Uranylkaliumaseniat*, $(UO_2)KAsO_4 + 3^1/_2H_2O$, kann aus Kaliumdiuranat u. Arsensäure als gelber, schleimiger Nd. gewonnen werden. Getrocknet stellt es ein unl., blaßgelbes Pulver dar. Durch W. wird es nicht zers. — *Uranylkaliumpropionat*, $UO_2(C_3H_5O_2)_2 \cdot KC_3H_5O_2$, aus K-Diuranat u. Propionsäure. Regulär-tetraedrische große Kristalle, welche durch W. bei mittlerer Temperatur Zers. erleiden. — *Uranylammoniumpropionat*, $2UO_2(C_3H_5O_2)_2 \cdot NH_4(C_3H_5O_2) + 2H_2O$, in W. ll., große mit vorigem isomorphe Kristalle, dem W. gegenüber stabil. — *Uranylkaliumbutyrat*, $UO_2(C_4H_7O_2)_2 \cdot KC_4H_7O_2$, zerfällt mit W., indem die Lsg. an Uranylbutyrat angereichert wird. — *Uranylkaliumvalerianat*, $UO_2(C_5H_9O_2)_2 \cdot KC_5H_9O_2 + 2H_2O$, gelblichweißes Pulver nur in Abwesenheit von W. beständig. Die den Uranverbb. eigentümliche Fluoreszenz fand sich bei allen beschriebenen mehr oder weniger wieder. Radioaktivität zeigten aber in hervorragendem Grade K- u. Rb-Doppelsulfat und besonders die Doppelnitrate von Ka, Rb u. NH_4. Diese Eigenschaft vermehrte sich in einer Weise, daß ein Zusammenhang mit der Radioaktivität des ursprünglichen Uranylnitrats bis jetzt noch nicht erkennbar ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 461—87. 20/2. [14/1.] Bonn. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

D. Strömholm, *Über basische Bleisalze.* Ihre Darst. geschah nach zwei Methoden. Solche der höchsten Basizität gewann Vf. aus Hydroxyd und einer Lsg. des Alkali- oder Ammoniumsalzes, bis die Alkaleszenz abnahm. Bisweilen war auch die Ggw. des Anions ein Kriterium dafür, daß die Rk. noch nicht zu Ende war. Das gefällte Salz wurde gewaschen, abgesogen u. auf Ton getrocknet. Im Gegensatz hierzu entstehen die niederen Salze aus neutralem Bleisalz mit verd. NaOH oder $NH_4 \cdot OH$. Die folgenden Salze sind das Ergebnis der beiden Fällungsmethoden: $6PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$, mkr. weiße Nadeln. — $3PbO \cdot PbCl_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, lichtgelbe Nadeln. — $6PbO \cdot PbBr_2 \cdot 2H_2O$, voluminöse, weiße, mkr. Nadeln. — $PbO \cdot PbBr_2H_2O$, lange Nadeln. — $6PbO \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$, voluminöse, lichtgelbe Massen. — $9PbO_2 \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$, voluminöse, gelbe M. — $3PbO \cdot PbJ_2 \cdot H_2O$, gelbe, mkr. Kristallkörnchen. — $6PbO \cdot Pb(SCN)_2 \cdot 2H_2O$, gelbe Körnchen. — $3PbO \cdot Pb(BrO_3)_2 \cdot 2H_2O$, weiße, mkr. Körnchen. — $3PbO \cdot Pb(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$, weißes Pulver. — $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$, weiße M., kleine Kristalle. — $PbO \cdot PbSO_4$, voluminöse M. — $3PbO \cdot PbSeO_4 \cdot H_2O$, sehr kleine, weiße Kristalle. — $3PbO \cdot PbCrO_4 \cdot H_2O$, ockerfarbige Nadeln. — $3PbO \cdot P_2O_5$. — $15PbO \cdot 2As_2O_5$, Zus. nicht ganz sicher. — $3PbO \cdot 4PbCO_3 \cdot 2H_2O$, weißes Pulver. — $7PbO \cdot$

$3PbC_2O_4$, W.? — $3PbO \cdot Pb[C_6H_3(NO_2)_2O]_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, gelbrotes, explodierendes Kristallpulver.

Über die Konstitution der basischen Salze macht Vf. zwei Annahmen, die er auf andere auch übertragen wissen will. Danach sind sie Verbb. von zweiwertigen, basischen Radikalen, entweder mit 2 Äquivalenten Säureradikal $R^{II}Ac_2$ R = z. B. Pb oder Pb, welches um sich PbO an seine Koordinationsplätze (6) addiert, Ac = z. B. Cl') oder mit 1 Äquivalent Säureradikal und einer Hydroxylgruppe, resp. deren Anhydrid, OH—R^{II}—Ac (AcR^{II}—O—R^{II}Ac). Hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit für die Existenz einer Verb. gilt, „daſs die „niederen" Radikale um so schwächer repräsentiert sind, je mehr PbO sie enthalten". (Z. f. anorg. Ch. **38**. 429—55. 17/2. 1904. [28/12. 1903.] Upsala. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. Ussow, *Über die Erstarrung und die Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat.* Zur Klärung der vorliegenden Verhältnisse sind die Erstarrungspunkte nach wachsender KNO_3-Konzentration bestimmt u. im Original graphisch wiedergegeben.

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungspunkt	Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungspunkt
0	209	48,5	151
10	192	60	200,5
20,4	171,8	70	241
30,4	150	90	311,2
37,7	131	100	339

Die Zahlen für die Erstarrungspunkte in Ggw. des Doppelsalzes $AgNO_3 \cdot KNO_3$ sind bei 39,8, 41,7, 44,4 Mol.-%, resp. 131,8, 133, 133,9. Ohne Einsaat von Krställchen erhält man Verlängerung der Kurven jeder Komponente bis zum Schnittpunkt mit der anderen. Die Enderstarrungspunkte sind bestimmt worden einmal bei Unterkühlung und auch ohne sie. Bei 134,3° geht folgende Umwandlung: KNO_3 + Lsg. $\rightleftharpoons$ Doppelsalz von statten. Bei Konzentrationen 37,7—46% u. 131—134,3° setzt sich als feste Phase Doppelsalz ab. 131° ist der Enderstarrungspunkt für alle Konzentrationen von 0—50%. Bei 125° kann wegen der Existenz zweier KNO_3-Modifikationen eine Umwandlung von KNO_3 Modifikation I in KNO_3 Modifikation II innerhalb des Komplexes KNO_3 + Doppelsalz vor sich gehen. Allgemein zeigen diese Schmelzkurven groſse Ähnlichkeit mit solchen von $TlNO_3$, $AgNO_3$. Das Doppelsalz $AgNO_3 \cdot KNO_3$ hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Im ganzen können je nach Temperatur u. Konzentration sieben stabile, feste Gebilde entstehen. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 419—28. 17/2. 1904. [16/12. 1903.] Amsterdam.) MEUSSER.

W. Guertler, *Über die Sauerstoffentwicklung aus dem Cuprimetaborat.* Wenn man 1 Mol. $CuNO_3$ mit 2 Mol. $B(OH)_3$ in Lsg. eindampft und das gewonnene Prod. schmilzt, so erhält man bis 950° blaue Kristallnadeln neben brauner Substanz. Die Kristalle haben die Härte des Korunds, D. 3,859 ± 0,003, werden nicht durch HF, sondern nur durch h. konz. HCl gel. Schmilzt man CuB_2O_4 vorsichtig und schreckt es ab, so bildet es tiefschwarzes, nur in Splittern durchscheinendes Glas, welches Fensterglas ritzt. Diese Form ist leichter l., hat D. 3,61 ± 0,06, ist aber etwas oxydulhaltig. Einfacher gewinnt man das Cuprimetaborat aus $Cu(NO_3)_2$ und einem Überschuſs von Borsäure beim Schmelzen. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere ist ein grünes, in W. l. Glas, die untere ist nach kurzem Erhitzen fast ausschlieſslich Kupfermetaborat. Bei längerer und gesteigerter Wärmezuführung bildet sich eine gelbrote amorphe M. Über 1000° tritt stürmische O-Entw. auf. Rein

blaues CuB_2O_4 verliert bei 875 ± 10° erhebliche Mengen O_2. F. ist ca. 970°, doch nicht genau bestimmbar wegen eintretender Zers. Der Gewichtsverlust beträgt 5,28%, er würde dem Übergang des Oxyds des Cupriborats in Oxydul entsprechen. Der verbleibende Rückstand besteht aus einer Schicht von grünlichem Borsäureglas und einer solchen aus feinen braunen Kristallen mit grünem Oberflächenschimmer, die in B_2O_3 eingebettet und durch W. daraus isoliert werden können. Sie sind *Cuprosesquiborat*, $3Cu_2O \cdot 2B_2O_3$, vielleicht entstanden nach der Gleichung:

$$6CuB_2O_4 = 3Cu_2O \cdot B_2O_3 + 3O + 4B_2O_3.$$

Aus Cu_2O und Borsäure läfst sich das Salz nicht darstellen. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 456—60. 17/2. [11/1.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

Otto Sackur, *Zur Kenntnis der Blei-Zinnlegierungen.* I. Mittlg. *Das chemische Gleichgewicht zwischen Blei und Zinn bei Gegenwart ihrer Salzlösungen.* Die Frage, wie die Angreifbarkeit von Blei-Zinnlegierungen von ihrer Zus. abhängt, ist noch nicht als gelöst zu bezeichnen. Bisher ist noch nicht festgestellt, ob bei dem Angriff der Legierung, z. B. durch SS., beide Metalle gleichzeitig in Lsg. gehen, oder ob zunächst nur das eine gelöst und hierauf durch das andere ganz oder teilweise wieder ausgefällt wird. Anlafs zu dieser Fragestellung gab ein Vers., bei dem ein in eine Sn-Salzlsg. getauchter Pb-Stab Sn ausfällte, wogegen beim Eintauchen eines Sn-Stabes in eine Pb-Lsg. die umgekehrte Erscheinung eintrat. Es scheint also, als ob sich Pb und Sn gegenseitig bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand aus ihren Salzlsgg. ausfällen können. Vf. hat daher erst die Best. des chemischen Gleichgewichts zwischen Pb und Sn bei Ggw. ihrer Salzlsgg. in Angriff genommen, ehe er die Unters. der Angreifbarkeit der Pb-Sn-Legierungen von neuem studierte.

Nach einer kurzen Darst. der NERNSTschen Theorie der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes zeigt Vf., dafs in essigsaurer Lsg. Pb fast vollständig durch Sn, in HNO_3-Lsg. umgekehrt, Sn fast gänzlich durch Pb ausgefällt wird. In HCl- und H_2SO_4-Lsg. stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Pb und Sn ein, an dem die Salze beider Metalle mit endlichen Konzentrationen beteiligt sind. Die Gleichgewichtskonzentrationen in HCl-Lsg. wurden bei wechselndem Gehalt an freier S. bestimmt, und es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen der Erfahrung und einer aus der NERNSTschen Theorie und dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichgewichtsgleichung. — Eine widerspruchsfreie Erklärung für diese sich scheinbar widersprechenden Ausfällungserscheinungen in den verschiedenen SS. gelingt auf Grund der Annahme, dafs Pb eine gröfsere Lösungstension als Sn hat, also unedler ist als dieses, und dafs die Stannosalze mit Ausnahme des Nitrats nur zu einem geringen Betrage in freie Sn-Ionen dissociiert sind. — Durch die Messung der elektromotorischen Kräfte an galvanischen Elementen von der Form: $Pb—Pb(NO_3)_2—Sn(NO_3)_2—Sn$ wurde gefunden, dafs die elektrolytische Lösungstension des Pb ca. 17,2-mal gröfser ist als die des Sn.

Die Best. des Pb bei diesen Verss. geschah durch Versetzen der Pb und Sn enthaltenden Lsgg. mit Schwefelammonium, Lösen des PbS in 15%iger HNO_3 und elektrolytische Ausfällung des Pb. Das Filtrat vom PbS wurde zur Best. des Sn mit H_2SO_4 behandelt, das Zinnsulfid abfiltriert, mit Ammoniumacetat gewaschen und als SnO_2 gewogen. Die elektrolytische Abscheidung aus Ammoniumsulfidlsgg. nach NEUMANN (Elektrolyse der Metalle, Halle 1896) ergab keine genauen, sondern gewöhnlich zu hohe Resultate; der elektrolytische Sn-Nd. enthielt immer etwas Schwefel. Die titrimetrische Best. von reinen SnO-Salzen in sauren Lsgg. durch Oxydation mit Ferrisalzen u. Rücktitrieren der gebildeten Ferrosalze mittels $KMnO_4$ oder durch Versetzen mit überschüssiger Jodlsg. (Rücktitrieren mit Thiosulfat)

lieferte bei Ggw. eines reichlichen Überschusses des Oxydationsmittels völlig übereinstimmende Resultate. Ggw. von Blei kann bei der Titration mit $KMnO_4$ zu Fehlern Veranlassung geben, dagegen beeinflussen Bleisalze die Titrationsbest. von Stannolsgg. durch Jod nicht. Zur Auflösung des PbJ_2 bei der Sn-Titration darf nur Na- oder K-Acetat und nicht Ammoniumacetat verwendet werden. (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 512—44.) PROSKAUER.

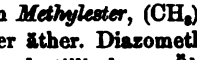
Organische Chemie.

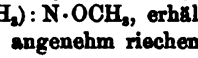
Julius Schmidt und **Fritz Leipprand**, *Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan)*. Zur weiteren Sicherstellung der von J. SCHMIDT (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1765; C. **1903**. II. 100) für das Trimethyläthylennitrosat, -nitrosit und -nitrosochlorid aufgestellten Formeln haben die Vff. die *Addition von Nitrosylbromid an Trimethyl- und Tetramethyläthylen* (vgl. das nachstehende Ref.) studiert. — Trägt man in ein stark gekühltes Gemisch von 22 ccm „*Amylen*“, welches man vorteilhaft an Stelle des weit teuereren reinen Trimethyläthylens (I.) verwendet, u. 20 ccm Amylnitrit unter Umschütteln 20 ccm eisgekühlte, bei 0° gesättigte HBr ein, so färbt sich das Gemisch infolge B. von Trimethyläthylennitrosobromid (II.) blaugrün. Durch Polymerisation geht die monomolekulare Verb. II. jedoch allmählich in das farblose *Bistrimethyläthylennitrosobromid*, $(C_5H_{10}ONBr)_2$, über, von welchem man nach dem Waschen mit eiskaltem A., W. und nochmals mit A. 7—9 g in reiner Form erhält. Rhombische Tafeln aus A. oder Lg. (Kp. 50—70°), die, rasch erhitzt, bei 67° zu einer

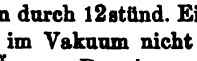
I. $CH_3-CH:C(CH_3)-CH_3$ II. $CH_3-CH(NO)-C(Br)(CH_3)-CH_3$ III. $CH_3-C(N\cdot OH)-CH_2-O-C(CH_3)-CH_3$

blaugrünen Fl. schm.; wl. in k. Lg., AA.; sll. in Ä., Chlf., Eg., Bzl.; die farblosen Lagg. nehmen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen momentan eine intensiv blaugrüne Nuance an; später färben sich die Fll. infolge Isomerisation und Zers. des Gelösten hellgelb. Die kryoskopische Unters. dieser blaugrünen Lagg. zeigte, daß sich in ihnen zwischen bimolekularem und monomolekularem Prod. ein Gleichgewichtszustand herstellt. — Das Trimethyläthylennitrosobromid gibt, ebenso wie die entsprechende Chlorverb. (J. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3722: C. **1902**. II. 1404), die LIEBERMANNsche Rk.: Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 und Phenol entsteht eine tiefrote Fl., die auf Zusatz von W. gelbgrün und beim Alkalisieren intensiv grün wird. — K. konz. H_2SO_4 l. mit grüngelber Farbe; beim Erwärmen mit n. KOH bildet sich eine grünblaue M., die sich alsbald unter Gasentw. zers. — Aus KJ-Lg. scheidet das Bisnitrosobromid Jod aus. — Das monomolekulare *Trimethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan)* (II.) ist das primäre Prod. der Einw. von HBr auf Amylen + Amylnitrit, läßt sich aber auf diesem Wege nicht rein erhalten; durch kurzes Erwärmen der bimolekularen Verb. für sich oder besser in Ä. gewinnt man es als blaugrünes Öl, welches erheblich leichter als die zugehörige Chlorverb. unter Entw. von NO zerfällt. Mit Na-Methylat liefert es, weit glatter als das Chlorderivat (J. SCHMIDT, AUSTIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3722; C. **1902**. II. 1403), *Methoxyisopropylmethylketoxim* (III.). — Bei der Reduktion wurden, neben viel NH_3, nur Spuren einer organischen Base erzielt; bei Oxydationsverss. spaltete sich die NO-Gruppe ab. — Zum *Trimethyläthylenisonitrosobromid (Bromisopropylmethylketoxim)* (IV.) läßt sich die (Bis-)Nitrosoverb. II. durch vorsichtiges Schmelzen und darauf folgendes, ca. 10 Min. langes Erwärmen in W. von 48°, sowie durch ½stünd. Kochen mit absol. Ä. isomerisieren. Tafelförmige Kristalle oder Prismen aus Lg., die bei 78—79° schm. und sich gegen

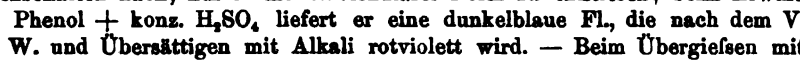
140° zers.; ll.; besitzt einen penetranten, heftig zu Thränen reizenden Geruch; zerfließt beim Liegen an der Luft; die wss. Lsg. reagiert infolge Abspaltung von HBr sauer; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. nicht; $FeCl_3$ färbt die k. alkoh. Lsg. intensiv rot. — *Benzoylverb.*, $(CH_3)_2CBr \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot COC_6H_5$, durch 10stünd. Kochen des Oxims mit Benzoylchlorid und trockenem K-Carbonat in Ä. dargestellt. Blättchen aus A.; F. 70—71°. — *p-Nitrobenzoylderivat*, $C_{12}H_{12}O_4N_2Br$. Nadeln; F. 105°. — Den *Methylester*, $(CH_3)_2CBr \cdot C(CH_3) : N \cdot OCH_3$, erhält man rein durch 12stünd. Einw. einer äther. Diazomethanlsg. als angenehm riechendes, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl. — Phenylisocyanat wird in absol. Ä. von Bromisopropylmethylketoxim unter B. des *Phenylcarbaminats*, $(CH_3)_2CBr \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, addiert; Prismen aus wenig A.; F. 88—89°. — Durch $^1/_4$stünd. Kochen mit rauchender HCl spaltet sich das Oxim in Hydroxylaminchlorhydrat und das schon von SCHMIDT u. AUSTIN (l. c.) beschriebene *Oxyisopropylmethylketon*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. — Beim Einleiten von Chlor in die stark gekühlte Lsg. des Oxims in 15%ig. HCl bildet sich, unter gleichzeitigem Austausch des Br gegen Cl, das *2-Methyl-2,3-dichlor-3-nitrosobutan* (V.). Nach 30—40 Min. langer Einw. des Halo-

IV. 

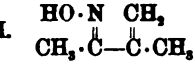
V. 

VI. 

gens hat sich hierbei eine tief blaue, ölige M. abgeschieden, die nach entsprechender Reinigung zu einem Brei blauer Nadeln erstarrt, welche von blauem Öl durchsetzt sind. Letzteres wurde nur in geringer Menge erhalten; es greift die Schleimhäute heftig an und wirkt giftig. Vielleicht liegt in ihm ein Stereoisomeres der festen Verb. vor. Diese (0,3 g aus 2 g Oxim) kristallisiert aus wenig Lg. (Kp. 40°) in tief blauen, all. Nadeln, die bei 119—120° zu einer blauen Fl. schm. und sehr flüchtig sind. Der auch aus dem *Trimethyläthylenisonitrosochlorid* (SCHMIDT, AUSTIN, l. c.) u. Chlor unter den gleichen Bedingungen entstehende Körper scheint, seinen Eigenschaften nach, nur in monomolekularer Form zu existieren; beim Erwärmen mit Phenol + konz. H_2SO_4 liefert er eine dunkelblaue Fl., die nach dem Verd. mit W. und Übersättigen mit Alkali rotviolett wird. — Beim Übergießen mit n. KOH färbt sich das Isonitrosobromid IV. blau und verwandelt sich dann in eine weiße, klebrige Masse:



Das in erster Phase entstehende blaue *Nitrosotrimethyläthylen* ist nicht faßbar, da es zu leicht in das weiße hochmolekulare *Polymerisationsprod.* übergeht. Bei 140° erweichendes, bei 145° schm. Pulver; wl. in k. Ä., A., Aceton, Eg., leichter in Chlf., Bzl.; gibt die LIEBERMANNsche Rk. nicht. — Aus der stereoisomeren Form VI. des Isonitrosobromids IV. kann die HBr-Abspaltung nicht im Sinne des obigen Schemas erfolgen; hier wird sich das Halogen mit einem H-Atom der Methylgruppe unter B. der Verb. VII. vereinigen, welche WALLACH (LIEBIGs Ann. **262**. 324) bereits aus dem Trimethyläthylenisonitrosat durch Elimination von HNO_2 gewonnen hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 532—45. 20/2. [29/1.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) STELZNER.

VII. 

Julius Schmidt und **Fritz Leipprand**, *Über Tetramethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2,3-dimethylbutan).* Gleich der bereits von THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 454) beschriebenen analogen Chlorverb. existiert das *Tetramethylennitrosobromid*, $(CH_3)_2C(NO) \cdot CBr(CH_3)_2$, nur in der blauen, monomolekularen Form

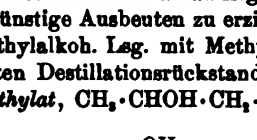
und läfst sich weder polymerisieren, noch isomerisieren. Man erhält es durch langsames Zutropfen von 3 ccm bei 0° gesättigter HBr zu einem stark gekühlten Gemisch von je 3 ccm Tetramethyläthylen und Amylnitrit. Dunkelblaues, zugleich kampferartig und stechend riechendes Pulver aus A. + W.; äufserst flüchtig; sll. aufser in W.; wird beim Kochen mit W. teils unzers. verflüchtigt, teils in Tetramethyläthylen, HBr u. N_2O_3 gespalten; zeigt keine Rk. mit Phenol + konz. H_2SO_4; scheidet aus KJ Jod ab; $AgNO_3$ fällt aus der alkoh. Lsg. AgBr; liefert bei der Reduktion NH_3; zers. sich im Sonnenlicht in Tetramethyläthylen, Stickoxyd und Brom, welch' letzteres sich mit dem KW-stoff zu *Tetramethyläthylendibromid*, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CBr(CH_3)_2$, vereinigt. Nadeln aus A.; F. 140° unter Zers. — K. u. KOH zers. das Nitrosobromid langsam unter B. von Tetramethyläthylen und kleinen Mengen Tetramethyläthylendibromid.

Anhang. *Über das Monobromtrimethyläthylendibromid (2-Methyl-2,3,3-tribrombutan).* Die Verb. $(CH_3)_2CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ entsteht bei der Einw. von Brom auf stark gekühltes Bromtrimethyläthylen, $(CH_3)_2C : CBr \cdot CH_3$, u. bildet sich auch, wenn man bei 0° gesättigte HBr auf ein in der Kältemischung stehendes Gemenge von Bromtrimethyläthylen und Amylnitrit reagieren läfst. Stark kampferartig riechende, leicht flüchtige Nadeln aus A.; sll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton; ll. in h. Eg., A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 545—49. 20/2. [27/1.] Stuttgart. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Moritz Kohn, *Über einige Derivate des Diacetonalkamins.* Um die Konstitution des Methyldiacetonamins und Dimethyldiacetonamins (vgl. HOCHSTETTER u. KOHN, S. 158) zu beweisen, hat Vf. diese Ketonbasen zu den entsprechenden Alkoholbasen, dem Methyldiacetonalkamin und Dimethyldiacetonalkamin, reduziert. Da sowohl aus diesen zwei Alkoholbasen, als auch aus dem von HEINTZ (LIEBIGs Ann. **123**. 290; C. **77**. 83) erhaltenen Diacetonalkamin durch Methylierung ein und dasselbe Jodmethylat entstand, war die Konstitution der Verbb. festgestellt.

Schüttelt man Mesityloxyd mit etwa der gleichen Gewichtsmenge wss. 33%ig. Methylaminlsg., säuert mit HCl an, setzt allmählich die doppelte der berechneten Menge $4^1/_2$%ig. Natriumamalgam hinzu und zers. das entstandene Chlorhydrat mit starken Alkalien, so resultiert *Methyldiacetonalkamin*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_3$; ammoniakalisch riechende, ölige Fl., Kp_{750}. 184,5—185,5°; Chloroplatinat, gelber, krist. Nd. — In analoger Weise entsteht durch Reduktion des Reaktionsprod. aus Mesityloxyd u. Dimethylamin *Dimethyldiacetonalkamin*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$; ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche Fl., Kp. 186—190°; Chloroplatinat, orangerotes Kristallmehl. — Während HEINTZ (l. c.) und KAHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1318; C. **97**. II. 191) das *Diacetonalkamin* durch Reduktion des Diacetonamins in alkal. Lsg. darstellten, gelang es Vf., durch Reduktion in saurer Lsg. günstige Ausbeuten zu erzielen. Versetzt man das so erhaltene Diacetonalkamin in methylalkoh. Lsg. mit Methyljodid u. zerlegt den vom unveränderten Jodmethyl befreiten Destillationsrückstand mit starker KOH, so fällt ein leicht zersetzliches *Jodmethylat*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3J$, aus, das als jodwasserstoffsaures Salz einer quaternären Ammoniumbase (vgl. nebenstehende Formel) ein Au-Salz (goldgelbe Nadeln, F. 157—159°) u. ein Pikrat (gelbe Blättchen aus h. A., F. 141—143°) liefert. — Die durch Einw. von Methyljodid auf Methyldiacetonalkamin und Dimethyldiacetonalkamin in gleicher Weise erhaltenen Jodmethylate u. die aus letzteren gewonnenen Aurichlorate u. Pikrate stimmen in ihren Eigenschaften mit den aus dem Diacetonalkamin erhaltenen Substanzen völlig überein.



Die aus Diacetonalkamin bei vollständiger Methylierung entstehende Ammo-

niumbase kann als ein Homologes des von PARTHEIL (LIEBIGs Ann. **268**. 175; C. **92**. I. 981) untersuchten Homocholins aufgefaßt werden. Ein anderes Homologes ist vom Vf. neuerdings bei Einw. von Methyljodid auf β-Oxyisohexylamin (Monatshefte f. Chemie **23**. 754; C. **1902**. II. 1096) erhalten worden, über dessen Unters. demnächst berichtet werden soll. (Monatshefte f. Chemie **25**. 135—48. 29/2. 1904. [5/11.* 1903.] Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) VOLLAND.

Walther Dilthey, *Über die Einwirkung von Titantetrachlorid auf 1,3-Diketone.* Das durch Kochen von *Acetylaceton* mit $TiCl_4$ in Ä. erhältliches Prod. hat nicht die von ROSENHEIM, LOEWENSTAMM und SINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1833; C. **1903**. II. 191) angegebene Formel $[(CH_3CO)_2CH]_2TiCl_2 + (C_2H_5)_2O$, sondern ist $\{[(CH_3CO)_2CH]_2TiCl_2\}_2 = \{[(CH_3CO)_2CH]_2Ti\}_2TiCl_6$ zusammengesetzt. Die rotgelben großen Kristalle sind ätherfrei, denn sie lassen sich auch in Eg. und Chlf. darstellen; bei gelindem Erwärmen, sowie beim Liegen an feuchter Luft zers. sie sich, dagegen können sie aus wasserfreiem Eg. umkristallisiert werden. — Das $TiCl_4$-Prod. ist ebenso wie die analogen $SiCl_4$-Derivate (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 923. 1595. 3207; C. **1903**. I. 1024. II. 30. 1057) trimolekular; es läßt sich auch aus Kupferacetylaceton und $TiCl_4$ bereiten u. bildet mit $FeCl_3$ u. $PtCl_4$ Doppelsalze. — Das $FeCl_3$-Doppelsalz, $C_{15}H_{21}O_6Cl_4TiFe$, erhält man am leichtesten durch Zufügen von überschüssigem $FeCl_3$ zu einer Lsg. von Acetylaceton in Eg. u. Eintragen von $TiCl_4$, bis die Fl. gelbrot geworden ist. Rotgelbe Speere aus Eg.; zers. sich beim Erhitzen; ll. in Chlf., Eg., Essigester; luftbeständig; l. sich auch in W. sehr leicht, jedoch unter Abspaltung von Keton. — Das $PtCl_4$-Doppelsalz, $C_{30}H_{42}O_{12}Cl_6Ti_2Pt$, wird aus der Essigesterlsg. der $FeCl_3$-Verb. von $PtCl_4$ in braungelben, nicht unzers. umkristallisierbaren Prismen gefällt. — Auch die Formel $(CH_3CO)(C_2H_5O_2C)C:TiCl_2 + (C_2H_5)_2O$, welche ROSENHEIM, LOEWENSTAMM und SINGER (l. c.) dem Einwirkungsprod. von $TiCl_4$ auf *Acetessigester* zugesprochen haben, ist nicht richtig; das rotgelbe Kristalle bildende Derivat hat die Zus. $[(CH_3CO)(C_2H_5O_2C)CH]_2TiCl_2$, dürfte aber wie die entsprechenden Titan-, Zinn- und Antimonabkömmlinge des Acetylacetons trimolekular sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 588—92. 20/2. [8/2.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

J. v. Braun, *Ein Beitrag zur Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffs.* Die der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegenden Verss. sind durch den Wunsch hervorgerufen worden, tertiäre Basen zu gewinnen, welche an einem, dem N benachbarten C-Atom eine OH-Gruppe tragen, Verbb. welche künstlich noch nicht erhalten worden sind, deren natürliches V. (in der Gruppe der Chinaalkaloide) aber schon seit längerer Zeit bekannt ist. Vf. gedachte mit Hilfe der GRIGNARDschen Rk., von Säureamiden ausgehend, die Verbb. darzustellen (vergl. die folgende Gleichung). Diese

$$\begin{matrix} R \\ R_2N \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O + Me\!<\!\begin{matrix} Cl \\ R_1 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_2N \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OMeCl \\ R_1 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_2N \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ R_1 \end{matrix}$$

Erwartung hatte sich nun allerdings nicht erfüllt, dagegen haben die Verss. nach anderer Richtung hin Interessantes ergeben. Säureamide reagieren mit Zn oder Mg und Halogenalkylen, sowie mit Magnesiumhalogenalkylaten sehr heftig unter starker Wärmeentw., zuweilen unter vollständiger Verkohlung der gesamten Reaktionsmasse. Durch Verdünnen mit Bzl. oder Ä. läßt sich die Rk. mildern. Bringt man so z. B. äther. Lsgg. der Amine (1 Mol.) und der Mg-Halogenalkylate zusammen, so erfolgt in den meisten Fällen Abscheidung der in Bzl. ll., in Ä. wl., in PAe. unl. Reaktionsprodd., deren Aussehen denjenigen Prodd. ähnelt, welche man aus Ketonen und Aldehyden mit Zn und Halogenalkylen erhält. Sie stellen meist gummiartige, nicht kristallisierende Substanzen dar. Die qualitative Prüfung

ergab für alle so erhaltenen Körper die Anwesenheit von C, N, Metall u. Halogen; ihre quant. Zus. liefs sich in Anbetracht ihrer Beschaffenheit nicht direkt feststellen; dafs sie aber durch Zusammentritt eines Mol. Amid u. 1 Mol. Magnesiumhalogenalkylat zu Stande gekommen sind, folgt mit Wahrscheinlichkeit daraus, dafs auf 1 Mol. Amid genau 1 Mol. Metall verbraucht wird. Bei der Hydrolyse, zu der die Verbb. im allgemeinen bedeutend weniger geneigt sind, als die Magnesiumhalogenalkylate, liefern sie nicht, wie zu erwarten war, tertiäre, hydroxylierte Basen, sondern einerseits wieder die angewandten Säureamide, andererseits diejenigen KW-stoffe, welche den zur Rk. verwendeten Halogenalkylen entsprechen. Die Einwirkungsprodd. von Jodmethyl, resp. Jodpropyl und Zn auf Diäthyl- und Dipropylacetamid lieferten z. B. mit verd. H_2SO_4 Methan, resp. Propan und die ursprünglichen Amide in Quantitäten von 95 % zurück. Nach dieser Rk. mufs die zunächst für diese Additionsverbb. in Betracht kommende Formulierung I. als ausgeschlossen gelten. Von den verschiedenen hierfür noch bleibenden Möglichkeiten zieht der Vf. diejenige vor, welche ein vierwertiges O-Atom im Molekül voraussetzt (II.). Eine

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} R \\ N_2R \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OMeCl \\ R_1 \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} R \\ R_2N \end{matrix}\!\!>C-O<\!\!\begin{matrix} MeCl \\ R_1 \end{matrix}$$

experimentelle Prüfung dieser Frage erscheint jedoch bei dem heutigen Stadium unserer Kenntnisse über den vierwertigen O kaum möglich. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1903**. 331—35.) HÖNIGSBERGER.

A. J. Batschinski, *Polymerisation der orthomeren Flüssigkeiten, insbesondere der Essigsäure.* Vf. hat (Z. f. physik. Ch. **40**. 629; C. **1902**. II. 5) Methoden abgeleitet, um den Polymerisationsgrad solcher Fll. zu berechnen, deren gesättigter Dampf den gleichen Komplexitätsgrad besitzt („orthomere Fll."). Die dort aufgestellten Gleichungen werden auf Eg. angewendet, wobei Methylformiat und Fluorbenzol als Standardkörper dienen. Die verschiedenen Rechenmethoden und Vergleichskörper geben annähernd übereinstimmende Werte. Die Differenzen rühren daher, dafs das zu Grunde gelegte Gesetz von den übereinstimmenden Zuständen nicht streng gilt, die Standardkörper selbst ein wenig polymerisiert oder ihre kritischen Volumina nicht genau genug bestimmt sind. Die vom Vf. abgeleiteten Zahlen für den Polymerisationsgrad sind bei tieferen Temperaturen etwas kleiner als die von RAMSAY und SHIELDS und fallen im ganzen zwischen die der anderen Autoren. Die Resultate sind im Mittel: Polymerisationsgrad bei 100° 1,7, 150° 1,6, 200° 1,5, 250° 1,4, 300° 1,3. (Bull. Soc. Imp. d. Naturalistes de Moscou **1903**. Nr. 2—3. 188—99. Moskau. Univ. 1902.) W. A. ROTH-Berlin.

E. E. Blaise u. **L. Marcilly**, *Über die Brompivalinsäure und ihre Derivate.* Die Brompivalinsäure, deren Darst. REFORMATSKY auf direktem Wege nicht gelungen war, läfst sich, wie Vff. gefunden haben, auf indirektem Wege durch Einw. von 2 Mol. Phosphorpentabromid auf 1 Mol. Oxypivalinsäure leicht gewinnen. Man zers. die Reaktionsm. mit Eisw., stumpft die HBr durch Soda gröfstenteils ab und entzieht der Fl. die *Brompivalinsäure*, $C_5H_9O_2Br = CH_2Br\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, F. 40,5 bis 41°, Kp_{33}. 143—145°, ll. in dem meisten Lösungsmitteln, durch Ä. Die Mutterlauge schied im Laufe von 2 Tagen einen Nd. von *Phosphodioxypivalinsäure*. $C_{10}H_{19}O_8P\cdot H_2O = OH\cdot PO[OCH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH]_2 + H_2O$, ab; feine Nadeln aus Essigäther, F. des wasserhaltigen Prod. 110—120°, des wasserfreien Prod. 148°, l. in h. W_v ll. in Alkalien, A. und Holzgeist, wird zwischen 100° u. 110° wasserfrei, ist gegen h. konz. wss. Kalilauge und 50 %ig. H_2SO_4 beständig. $(K_3\cdot C_{10}H_{16}O_8P)_2\cdot 5H_2O$, Kristalle aus verd. A. Die Einw. von PBr_5 auf Oxypivalinsäure ist also wie folgt verlaufen:

$CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH + 2PBr_5 = CH_2Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot COBr + 2POBr_3 + 2HBr$,
$POBr_3 + 2CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH = Br \cdot PO[OCH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH]_2 + 2HBr$.

Brompivalinsäureäthylester, $C_7H_{13}O_2Br = CH_2Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, durch Esterifizierung der freien S. oder durch Einw. von PBr_5 auf Oxypivalinsäureester, Kp_{11}. 73°, Kp_{18}. 79°, Kp_{19-20}. 83—84°, Kp_{25}. 89—90°. Neben diesem Ester entstand bei dem zweiten Darstellungsverf. eine geringe Menge eines hochsd., neutralen Körpers, vermutlich Phosphotrioxypivalinsäureester, $PO[OCH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5]_3$, und eine in $KHCO_3$ l., nicht unzers. sd. Verb., in der wahrscheinlich der *Phosphodioxypivalinsäureäthylester*, $OH \cdot PO[OCH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5]_2$, vorlag, da sie beim Verseifen die oben beschriebene Phosphodioxypivalinsäure lieferte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 155—60. 20/2. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **L. Marcilly**, *Über die β-Aldehydester*. In der Erwartung, die β-Aldehydester durch gemäfsigte Oxydation der α-Dialkylhydrakrylsäuren erhalten zu können, versetzten Vff. ein mit Eis gekühltes Gemisch von je 50 g Oxypivalinsäureäthylester und Eg. unter Rühren innerhalb 12 Stdn. mit einer Lsg. von 21 g CrO_3 in 500 g Eg., liefsen die Reaktionsmasse 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, destillierten darauf den gröfsten Teil des Eg. im Vakuum ab, nahmen den Rückstand in W. auf u. schüttelten die Lsg. mit Ä. aus. Die nähere Unters. der in den Ä. übergegangenen Prodd. ergab, dafs der gröfste Teil des Oxypivalinsäureesters zu Dimethylmalonsäuremonoäthylester oxydiert wird, der sich zum Teil mit unverändertem Oxypivalinsäureester zum Dimethylmalonyloxypivalinsäureäthylester kondensiert, und ein geringer Teil Oxypivalinsäureesters in Formylisobuttersäureäthylester übergeht. — *Dimethylmalonyloxypivalinsäureäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5COO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{18}. 156 bis 157°. — *Formylisobuttersäureäthylester*, $C_7H_{12}O_3 = CHO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$, aus der Bisulfitverb. regeneriert, bewegliche Flüssigkeit von ausgeprägtem Aldehydgeruch, Kp_{20}. 65—66°, Kp_{746}. 163—164°, D^{20}_4. 0,9834, färbt eine verd., alkoh. $FeCl_3$-Lsg. nicht rot, zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds. *Semicarbazon*, $C_8H_{15}O_3N_3$, Nadeln aus A., F. 161—162°. Phenylhydrazin reagiert bei 140° auf den Formylisobuttersäureäthylester u. B. von *Dimethyl-4,4-phenyl-1-pyrazolon-5*, $C_{14}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$, Nadeln aus PAe., F. 51°, ll. in Ä. und den meisten Lösungsmitteln. Beim Verseifen mit 10%ig. H_2SO_4 spaltet sich der Formylisobuttersäureester in Isobutyraldehyd, CO_2 und A., beim Verseifen mit Barytwasser in der Kälte teils in Isobutyraldehyd, CO_2 und Alkohol, teils in Ameisensäure und Isobuttersäureäthylester, beziehungsweise Isobuttersäure und Alkohol. Die freie Formylisobuttersäure ist demnach nicht beständig u. zers. sich im Augenblick ihrer B., je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen. Bestätigt wurde diese Unbeständigkeit der Formylisobuttersäure durch das Verhalten einer wss. Oxypivalinsäurelsg. gegen Chromsäuregemisch; hierbei entstand Dimethylmalonsäure und Isobutyraldehyd. — Die Resultate der vorliegenden Unters. zeigen, wie groſs die Analogie zwischen den β-Aldehyd- und β-Ketonestern ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 160—70. 20/2. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

R. Magini, *Ultraviolette Spektren einer tautomeren Verbindung*. Das Auftreten einer doppelten Bindung ändert das ultraviolette Absorptionsspektrum erheblich (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 297; C. **1903**. II. 1431). Sein Studium erlaubt also intramolekulare Veränderungen eines farblosen Körpers zu verfolgen. Vf. versucht, die Isomerieverhältnisse des *Acetessigesters* nach dieser Methode aufzuklären. Zwei alte Präparate, von denen das eine nach SCHIFF nur aus der Enolform, das andere zur Hälfte aus der Ketoform bestehen sollte, zeigten ein etwas verschiedenes

Absorptionsspektrum, das aber von dem frischer Präparate abwich und sich nach einer Dest. veränderte, ebenso beim Stehen. Die Differenzen sind nie so erheblich, daſs man daraus auf die Existenz zweier verschiedener Modifikationen mit oder ohne Doppelbindung schlieſsen kann. Veränderungen im Molekül kommen wohl vor, aber nie so tiefgehende. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 104—8. 7/2. [17/1.*] Pisa. Phys. Univ.-Inst.) W. A. Roth-Berlin.

A. Haller und **P. Th. Muller**, *Refraktometrische Untersuchungen in Bezug auf die Konstitution einiger Cyanmethinsäuren.* Um sich zu vergewissern, ob die Cyanmethinsäuren im freien, statischen Zustande die Keto- oder Enolform besitzen, haben Vff. das optische Verhalten derselben studiert. Nach Brühl und Conrady übersteigt nämlich die Molekularrefraktion einer Enolverb. —C(OH) : C< diejenige der Ketoverb. —CO·CH< für die α-Linie um 1,01, für die D-Linie um 0,94. Ebenso ist die molekulare Dispersion der Enolverbb. um 0,16 gröſser, als diejenige der Ketoverbb. Untersucht wurden 10 Acylacetessigester und 4 Cyanmalonsäureester. Bestimmt wurde der Brechungsexponent, sowie die spezifische und molekulare Refraktion für Natriumlicht und die α-, β- und γ-H-Linien, ferner die molekulare Dispersion und die D. Auſserdem enthalten die Tabellen die berechneten molekularen Refraktionen und Dispersionen, sowie die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Werten. Bei den Acylcyanessigestern näherten sich die gefundenen Molekularrefraktionen mehr den für die Enolverbb. berechneten Werten, indessen waren die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen auffallend groſs. Bei den 3 substituierten Cyanmalonsäureestern fielen die gefundenen Refraktionen ziemlich n. aus, d. h. sie stimmten mit den für Ketoverbb. berechneten leidlich gut überein. Der freie Cyanmalonsäureester zeigte eine erhöhte Refraktion, doch blieb der gefundene Wert noch hinter dem für die Enolform berechneten zurück. Da der freie Cyanmalonsäureester nur die Ketoform besitzen kann, so muſs die Zunahme der Refraktion auf die Anhäufung von negativen Gruppen im Mol. zurückzuführen sein. Die gleiche Ursache dürfte, wenigstens zum Teil, auch bei den Acylcyanessigestern, in denen vielleicht ein Gemisch der beiden Formen, der Keto- und Enolform vorliegt, für die Erhöhung der Refraktion anzunehmen sein. Jedenfalls läſst sich aus den optischen Messungen und früheren Beobachtungen über das chemische Verhalten dieser Verbb. folgern, daſs die Anhäufung von negativen Gruppen nicht nur den sauren Charakter, sondern auch die molekulare Refraktion und Dispersion erhöht.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOCH_3$, $n_D^{20} = 1{,}4959$ (in Toluol; p = 4,0012). — $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOCH_3$, $n_D^{20} = 1{,}4958$ (in Toluol; p = 4,4166). — n. $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOCH_3$, D^{20}_4. 1,0933, $n_D^{20} = 1{,}4763$, = 1,4948 (in Toluol; p = 9,4678). — $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, D^{20}_4. 1,1107, $n_D^{20} = 1{,}4710$. — $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, D^{20}_4. 1,0762, $n_D^{20} = 1{,}4603$. — n. $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, D^{20}_4. 1,0561, $n_D^{20} = 1{,}4614$. — iso-$C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, D^{20}_4. 1,0542, $n_D^{20} = 1{,}4606$. — $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_3H_7$, $n_D^{20} = 1{,}4954$ (in Toluol; p = 4,7948). — $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_5H_{11}$, D^{20}_4. 1,0328, $n_D^{20} = 1{,}4676$, = 1,4949 (in Toluol; p = 5,6257). — $C_2H_5O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, $n_D^{20} = 1{,}4955$ (in Toluol; p = 6,3758). — $CN \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, D^{20}_4. 1,0931, $n_D^{20} = 1{,}4263$. — $CN \cdot C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$, D^{20}_4. 1,0695, $n_D^{20} = 1{,}4232$. — $CN \cdot C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$, D^{20}_4. 1,0521, $n_D^{20} = 1{,}4267$. — $CN \cdot C(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$, D^{20}_4. 1,0332, $n_D^{20} = 1{,}4291$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 440—46. [22/2.*].) Düsterbehn.

Heinrich Struve, *Cholin in pflanzlichen und tierischen Gebilden.* Vf., der bereits früher einige Unterss. der Cholinrkk. veröffentlicht hat (vgl. Z. f. anal. Ch. **39**. 1; **41**. 284 u. 544; C. **1900**. I. 517; **1902**. II. 541 u. 1304), stellt jetzt folgende

drei Gruppen des Cholinvorkommens auf: A. Cholinverbb., ll. in Ä.: Lecithin; B. Cholinverbb., l. in W.; C. Cholinverbb. mit Proteïden. Nachdem er die verschiedensten tierischen und pflanzlichen Substanzen auf das V. der drei Arten von Cholinverbb. untersucht hat, kommt er zu nachstehenden Schlufsfolgerungen: 1. Überall, wo die Zellennatur eines organischen Gebildes nachgewiesen werden kann, enthält das Protoplasma die drei genannten Verbindungsformen des Cholins, selten fehlt Cholinverb. A. — 2. So beständig Cholin sich verschiedenen chemischen Rkk. gegenüber verhält, so leicht zersetzbar ist es durch jeden Entwicklungsprozefs von Mikroorganismen (Pilzen). Der Cholingehalt derartiger Lsgg. verschwindet vollständig, um als neu gebildet in den Mikroorganismen wieder aufzutreten. — 3. Bestimmte Krankheiten charakterisieren sich durch starke Zellenwucherungen und infolgedessen durch starke Cholinausscheidung. — 4. Ein tierischer Organismus im normalen Zustande scheidet kein Cholin aus. — 5. Zur B. von Cholin, resp. Lecithin ist P, resp. Phosphorsäure nicht unbedingt nötig; letztere kann durch Borsäure vertreten werden.

A. Cholinverbb. in Ä. löslich: Lecithin. Zum Nachweis derselben dampft man Ä.-Auszüge organischer Substanzen ab und digeriert die öl- oder fettartigen Rückstände mit schwefelsäurehaltigem W. Das Filtrat wird unter Zusatz von Kalkhydrat bis zur alkal. Rk. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit A. ausgezogen und der aus der alkoh. Lsg. resultierende Rückstand mit HCl und dem Florence'schen Reagens (cf. C. **97**. II. 1161) versetzt. Die charakteristischen *Jodcholinkristalle* sind anfangs klein, wachsen rasch an Gröfse und Menge, um bald darauf zu verschwinden.

B. Die in W. leicht löslichen Cholinverbb. (nach Abdampfen der betreffenden Proben mit dem Reagens leicht nachzuweisen) sind in der organischen Natur sehr verbreitet. Am bekanntesten ist das V. in der Samenfl.

C. Cholinverbb. mit Proteïden, die in Ä., W. und A. unlöslich sind. Um dieselben nachzuweisen, müssen Cholinverbb. nach A. und B. völlig entfernt werden, erst dann läfst sich die Dialyse mittels Ä. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 501) anwenden. Nach Beendigung des osmotischen Prozesses wird die rückständige, vom überschüssigen Ä. befreite M. entweder mit H_2SO_4 (s. oben) oder besser mit A. und NH_3 unter gelindem Erwärmen behandelt. Die Cholinverb. geht in den Auszug über, der von der unl. Proteïnsubstanz abgegossen wird. Die Prüfung der eingedampften Lsgg. erfolgt in der oben angegebenen Weise. (Liebigs Ann. **330**. 374—79. 8/1. 1904. [15/11. 1903.] Tiflis.) Volland.

E. Roux, *Über das Mannamin, eine neue, sich von der Mannose ableitende Base.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 980; **134**. 291; **135**. 691; **136**. 1079; C. **1901**. I. 1196; **1902**. I. 565; II. 1356; **1903**. I. 1305.) Die Reduktion des Mannosoxims führte in analoger Weise, wie dies bei der Darst. des Glucamins (l. c.) beschrieben worden ist, zum *Mannamin*, $C_6H_{15}O_5N$, dem *Amino-1-hexanpentol*, $\frac{4,5}{2,3}$ 6. 100 g Corrozopulver lieferten auf diese Weise 57 g Oxim u. 39 g Mannaminoxalat. Das Mannamin nähert sich in seinen Eigenschaften mehr dem Glucamin, als dem Galaktamin. Farblose Kristallm. von stark ätzendem und zugleich ziemlich süfsem Geschmack, F. 139°, $[\alpha]_D = -2°$ ohne Multirotation (in 10%ig. wss. Lsg.), sll. in W., zl. in A., fällt $NiSO_4$- und $HgCl_2$-Lsgg., letztere Lsg. unter Abscheidung eines weifsen, amorphen, im Überschufs des Fällungsmittels unl. Nd. — $(C_6H_{15}O_5N)_2C_2H_2O_4$, Blättchen aus 60%ig. A., F. 186°, ll. in W., unl. in A., $[\alpha]_D = +4,25°$ (in 10%ig. wss. Lsg.), geht beim Erhitzen über seinen F. in Dimannoxamid über. $(C_6H_{15}O_5N)_2 \cdot H_2SO_4$, Blättchen, sll. in W., unl. in A. $C_6H_{15}O_5N \cdot HCl$, Nadeln, sll. in W., unl. in A. $(C_6H_{15}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$, hellgelbe, mkr., prismatische Nadeln, wl. in A. —

Dimannoxamid, $C_6H_{13}O_5NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{13}O_5$, hexagonale Blättchen, F. 218 bis 219°, sl. in A. und W. — *Benzalmannamin*, $C_6H_{13}O_5N : CH \cdot C_6H_5$, Kristalle, F. 183° unter Zers., wl. in A., wird durch W. bereits in der Kälte in seine Komponenten zerlegt. — *Acetylacetonmannamin*, $C_6H_{13}O_5N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln, F. 172°. ll. in W., sl. in A., wird durch sd. verd. SS. rasch verseift. — *Mannaminharnstoff*, $C_6H_{13}O_5NH \cdot CO \cdot NH_2$, prismatische Nadeln, F. 97—98°, ll. in W., wl. in A., zers. sich beim Erhitzen in W., Ammoniumcarbonat und einen nicht kristallisierenden, FEHLINGsche Leg. nicht reduzierenden Körper, verhält sich Natriumhypobromit gegenüber wie seine Isomeren. — *Mannaminphenylharnstoff*, $C_6H_{13}O_5NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, Blättchen, F. 202°, wl. in W. und A. Durch Einw. von überschüssigem Phenylisocyanat entsteht wahrscheinlich ein Pentacarbamat, welches sich aber von seinen Isomeren durch seine Löslichkeit in A. unterscheidet und infolgedessen von dem gleichzeitig gebildeten Diphenylharnstoff nicht getrennt werden kann. — *Merkaptomannoxazolin*, $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot C(SH) : N} \cdot CH_2$, prismatische Kristalle, F. 216°, zl. in sd. W., wl. in A., bildet mit überschüssigem $AgNO_3$ eine langsam in Nadeln kristallisierende, unl. Silberverb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 503 bis 505. [22/2.*].) DÜSTERBEHN.

Edmund Knecht, *Über ein labiles Nitrat der Zellulose.* Nach MERCER besteht die Einw. konz. NaOH auf Baumwolle in der B. einer Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot Na_2O$, aus welcher W. das Hydrat $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$ erzeugt. — Ähnlich verhält sich die Baumwolle gegen HNO_3 der D. 1,415. Dem entstehenden *labilen Nitrat* kann man unter Zugrundelegung der Zelluloseformel von CROSS und BEVAN die Konstitution $CH_2 \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot C(OH) \cdot O \cdot NO_2$ zusprechen. — Taucht man gebleichte und getrocknete, zuvor mit Na-Thiosulfat von aktiven Chlorverbb. befreite Baumwolle in HNO_3 vom Kp. 120,5° ein, so zieht sich das Garn bedeutend zusammen u. wird in kurzer Zeit gallertartig. Nach dem Waschen mit W. verschwindet das gallertartige Aussehen jedoch rasch wieder (viel schneller als bei der mercerisierten Baumwolle); das Prod. hat gröfsere Zugfestigkeit erlangt, ist lufttrocken wasserreicher als das Ausgangsmaterial und zeigt erheblich stärkere Verwandtschaft zu gewissen Farbstoffen; an feuchter Luft raucht es infolge von Zers. ziemlich stark; mit W. zerlegt es sich in HNO_3 und ein Zellulosehydrat; im Vakuum auf 100° erhitzt, entwickelt es Ströme nitroser Gase und hinterläfst einen weifsen, leicht zerreiblichen Rückstand, der mit der *Oxyzellulose* von CROSS und BEVAN (J. Chem. Soc. London **43**. 22) identisch sein dürfte, da er FEHLINGsche Leg. stark reduziert und in k. NaOH völlig l., in Ammoniak aber partiell unl. ist. Über gebranntem Kalk im Vakuum verliert das Nitrat langsam HNO_3, in gut schliefsenden Gefäfsen ist es unzers. haltbar. — Wie Verss. mit HNO_3 von verschiedener Konzentration (vergl. die Tabelle im Original) zeigten, vollzieht sich die Bindung der S. anscheinend in drei Phasen; mit HNO_3 der D. 1,415 ergab sich ein 35,8% S. enthaltendes Prod. (für $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ berechnen sich 37,2%); noch stärkere S. wirkte gleichzeitig partiell nitrierend. Beim 2 Min. langen Eintauchen des Garns in die erwähnte S. war bereits das Maximum des eingangs geschilderten morphologischen Effekts erreicht, obwohl das Prod. nach sofortigem Waschen nur 0,5% und nach dem Trocknen im Exsikkator nicht mehr als 2,2% gebundenen Stickstoff enthielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 549—52. 20/2. [1/2.] Manchester. Municipal School of Technology.) STELZNER.

Felice Garelli und **Pietro Falciola**, *Kryoskopische Untersuchungen über Lösungen von Gasen und Flüssigkeiten.* Für ll. Gase und Fll. mit grofser Gefrierkonstante ist die Best. des Gefrierpunktes ein bequemes Mittel, die Absorption des Gases zu messen. Die Vff. untersuchen H_2S und CO_2 in W., CO_2 und C_2H_2 in Bzl. ausführlich und bestimmen für C_2H_2 und N_2O in W. die maximale Gefrier-

punktserniedrigung; neben W. und Bzl. werden noch Bromoform, Acetophenon, Essigsäure und Ameisensäure als Lösungsmittel benutzt. Der Gasgehalt der Lsgg. wird stets analytisch bestimmt:

g H_2S in 100 g W.	Gefr.-Punkt	Mol. Erniedr.	g CO_2 in 100 g W.	Gefr.-Punkt	Mol. Erniedr.
0,261	—0,190°	2,47°	0,250	—0,120°	2,12°
0,450	—0,300°	2,26°	0,310	—0,150°	2,12°
0,660	—0,395°	2,04°	0,350	—0,165°	2,07°

In Bzl. haben CO_2 und C_2H_2 durchweg das normale Molekulargewicht:

	Temperatur	H_2S		CO_2		C_2H_2		N_2O	
		Maximale Erniedr.	g in 100 g Lösungsmittel	Maximale Erniedr.	g in 100 g Lösungsmittel	Maximale Erniedr.	g in 100 g Lösungsmittel	Maximale Erniedr.	g in 100 g Lösungsmittel
Wasser . . .	0°	0,395°	0,658	0,165°	0,350	0,08°	0,112	0,105°	0,248
Benzol . . .	5,5°	—	—	0,770°	0,664	1,440°	0,734	0,725°	0,626
Bromoform . .	7,0°	—	—	0,200°	0,061	0,581°	0,105	—	—
Acetophenon .	16,0°	0,50°	0,30	0,560°	0,440	1,493°	0,697	0,255°	0,200
Essigsäure . .	15,5°	—	—	0,930°	1,049	1,048°	0,698	—	—
Ameisensäure .	7,5°	—	—	0,530°	0,904	0,402°	0,372	—	—

Die aus den Erniedrigungen berechneten Absorptionskoeffizienten stimmen mit den direkt gefundenen gut überein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **13**. I. 110 bis 118. 7/2. [17/1.] Ferrara. Chem. Univ.-Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Charles E. Fawsitt, *Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Amidgruppe.* Die Viskosität rein wss. Lsgg. von *Carbamid* u. *Acetamid* folgt der Formel $\eta_x = A^x$, wo η_x die Viskosität einer Lsg. von der Konzentration x, und A eine Konstante ist. Eine negative Viskosität, wie von Rudorf angegeben (s. Z. f. physik. Ch. **43**. 257; C. **1903**. I. 1113), konnte nicht beobachtet werden. Fügt man zu n. oder $^1/_2$-n. HCl Harnstoff in wachsenden Mengen, so fällt die molekulare Leitfähigkeit, mithin die Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions anfangs schnell, dann langsamer. Dagegen erhält man geradlinige Leitfähigkeitskurven, wenn statt HCl Lsgg. von KCl oder NaOH verwendet werden. Die Abnahme der Leitfähigkeit beruht in den letzten beiden Fällen offenbar auf der Zunahme der Viskosität; die Viskositätskurve ist annähernd das Gegenbild der Leitfähigkeitskurve. Aus den Beobachtungen ist zu schliefsen, dafs die Amide keine merkliche Säurefunktion besitzen, so dafs also die Formel R—CO—NH_2 zutreffender ist als die andere R—CNH—OH. Reine Harnstofflsgg. ($^1/_{32}$ molar) haben eine Leitfähigkeit, die sich von der des reinen W. kaum unterscheidet. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **25**. 51—60. 6/2. [Dez. 1903.] Edinburgh. Univ.) Mittasch.

Hermann Grossmann, *Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen.* (I. Mitteilung.) Vf. macht den Vorschlag, die Nomenklatur der Pyridin- und Chinolinverbb. derjenigen der NH_3-Additionsprodd. und der Ammoniumdoppelsalze anzuschliefsen u. z. B. $CuCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ Cuprichloridpyridin, $(C_5H_5N)_2 \cdot CuCl_4$ als Pyridiniumcuprichlorid zu bezeichnen. Für die von ihm früher (S. 160) ausgesprochenen Erwartungen ist das Verhalten der im folgenden beschriebenen Salze eine Bestätigung. *Silberrhodanidpyridin*, $AgSCN \cdot C_5H_5N$, 10 cm lange, pris-

matische Nadeln, die bei 110° alles Pyridin verlieren. — *Kupferrhodanürpyridin*, $CuSCN \cdot 2C_5H_5N$, ist Halogensalzen analog zusammengesetzt und bildet gelbe, dünne Prismen oder dunklere, nicht luftbeständige Kristalle. — *Bleirhodanidpyridin*, $Pb(SCN)_2 \cdot 2C_5H_5N$, schwach gelbliche, rhombische Prismen. W. zers. unter Abscheidung eines basischen Salzes und Pyridinentw. — *Manganorhodanidtetrapyridin*, $M(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$, aus einer wss. Lsg. von $Mn(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ und Pyridin in farblosen, monoklinen, wenig luftbeständigen Prismen. — Eine Dipyridinverb. $Mn(SCN)_2 \cdot 2C_5H_5N$ bildet eine gelbe Kristallmasse. — *Manganobromiddipyridin* wurde als rosagefärbter Nd. von Nadeln erhalten, während MEYER und BEST ein solches Salz als weifse Nadeln beschrieben haben. — *Hexapyridinbromid*, $MnBr_2 \cdot 6C_5H_5N$, schwach grünlich gefärbte, rhomboedrische Tafeln. — *Nickelrhodanidpyridin*, $Ni(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$, schokoladefarbenes, amorphes Pulver, das durch W. mit grüner Farbe gel. wird. — Aus dieser Lsg. fällt mit überschüssigem Pyridin ein kristallinischer, hellblauer Nd. in monoklinen Nadeln, $Ni(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$. — *Tetrapyridinkadmiumrhodanid*, $Cd(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$, aus einer Lsg. von $Cd(SCN)_2$ in sd. Pyridin, monokline, farblose Prismen. — *Dipyridinkadmiumrhodanid*, $Cd(SCN)_2 \cdot 2C_5H_5N$, aus k. wss. Lsg. von $Cd(SCN)_2$ und Pyridin, Nd. von weifsen Nadeln. — *Pyridiniumkadmiumrhodanid*, $(C_5H_5N)Cd(SCN)_3$, farbloses Salz, entspricht *Pyridiniumkadmiumchlorid*, $C_5H_5N \cdot CdCl_2$. — *Pyridiniumkadmiumbromid*, $(C_5H_5N)_2 \cdot CdBr_4 \cdot 2H_2O$. — *Tetrapyridinzinkrhodanid*, $Zn(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$, monokline Kristalle. — *Dipyridinzinkrhodanid*, $Zn(SCN)_2 \cdot 2C_5H_5N$, farblose, monokline Nadeln. — *Pyridiniumzinkbromid*, $(C_5H_5N)_2 ZnBr_4$, monokline Prismen. — *Pyridiniumzinkrhodanid*, $(C_5H_5N)_2 \cdot Zn(SCN)_4$, dünne, monokline Säulen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 559—69. 20/2. [5/2.] Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Louis Meunier, *Einwirkung von Kohlensäure auf die wässerigen Anilinlösungen in Gegenwart von Nitriten*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 152—55. 20/2. — C. **1904**. I. 439.) DÜSTERBEHN.

Eug. Bamberger und **Alex Wetter**, *Diazotierung des Nitrobensols*. Die Vff. haben gefunden, dafs sich *Nitrobensol* durch Einw. von Natriumamid unter starker Kühlung in *Diazobensol* überführen läfst. Man erhält im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2N \cdot Na = C_6H_5 \cdot N_2ONa + H_2O$$

normales Natriumdiazotat, allerdings in sehr geringer Ausbeute. Vollzieht sich die Rk. in Ggw. von β-Naphtol, so erhöht sich die Ausbeute beträchtlich; es entsteht *Bensolazo-β-naphtol*, allerdings auch nicht annähernd quantitativ.

Erwärmt man die Mischung von Natriumamid und Nitrobenzol vorsichtig, so entsteht fast nur Isodiazotat, aber auch nur in verschwindender Menge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 629—30. 20/2. [2/2.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Elmer P. Kohler und **Marie Reimer**, *Einige Additionsreaktionen der Sulfinsäuren*. Bisher sind nur Additionsprodd. von Sulfinsäuren an Chinone (HINSBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3259; C. **95**. I. 152) und an Azo- u. Diazoverbb. (HANTZSCH und GLOGAUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2548; C. **97**. II. 1180) beschrieben worden. Vff. fanden, dafs sich Sulfinsäuren mehr oder weniger leicht mit Aldehyden, Δ-1,2-ungesättigten SS. und Δ-1,2-ungesättigten Ketonen vereinigen. Additionsprodd. mit gesättigten Ketonen konnten nicht erhalten werden. Die durch Vereinigung von Aldehyden und Sulfinsäuren entstehenden 1,1-Oxysulfone sind sehr unbeständige Verbb. Auch die Derivate nicht flüchtiger Aldehyde geben an der Luft Aldehyd ab, während die Sulfinsäure oxydiert wird. In Lsg. zerfallen sie sehr schnell in ihre Komponenten und können nur bei beträchtlichem Überschufs

eines der Konstituenten erhalten werden. Daraus erklärt sich, warum bei Einw. von Alkalien auf Halogensubstitutionsprodd. von Sulfonen (vgl. FROMM, LIEBIGS Ann. **253**. 135) keine Oxysulfone entstehen. Bei der Vereinigung von Sulfinsäuren mit α,β-ungesättigten Ketonen tritt die Sulfogruppe stets in β-Stellung. Die entstehenden Prodd. sind beständige, gut kristallisierende Verbb., die zur Identifizierung kleiner Mengen ungesättigter Ketone benutzt werden können. Sie sind sehr empfindlich gegen Alkalien, durch die sie glatt in die Komponenten gespalten werden. Sulfone, die zwei doppelte Bindungen in α,β-Stellung enthalten, nehmen in der Kälte ein Molekül einer Sulfinsäure auf, und es entstehen ungesättigte Sulfone, die Br_2 addieren, aber auf keinerlei Weise mit einem zweiten Molekül Sulfinsäure vereinigt werden können. Ketone, die nach THIELES Theorie (LIEBIGS Ann. **306**. 53; C. **99**. II. 38) ein „konjugiertes System benachbarter Doppelbindungen" enthalten, vereinigen sich in der Kälte mit einem Molekül Sulfinsäure. Die Sulfogruppe tritt jedoch nicht, wie es nach THIELE der Fall sein müfste, in δ-, sondern in β-Stellung zur CO-Gruppe.

I. Addition von p-Toluolsulfinsäure an aliphatische Aldehyde. Eine äth. Lsg. der S. wird mit viel überschüssigem Aldehyd $^1/_2$ Stde. lang gekocht. Die mit Eisw. gekühlte Fl. wird bis zu beginnender Fällung mit Lg. versetzt und das Ausfällen aus aldehydhaltigem Ä. mehrfach wiederholt. Acetaldehydadditionsprodd.: *1,p-Tolylsulfonäthanol(1)*, $CH_3CH(OH)\cdot SO_2C_7H_7$. Dicke Platten, die unscharf schmelzen (52—72°), da sie beim Erwärmen schnell Aldehyd abgeben. — Isobutyraldehydadditionsprodukt: *1,p-Tolylsulfon-3-methylpropanol(1)*, $(CH_3)_2CHCH(OH)\cdot SO_2C_7H_7$. Dicke Platten, die sich an der Luft langsam zers. — Heptylaldehydadditionsprod.: *1,p-Tolylsulfonheptanol(1)*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH(OH)\cdot SO_2C_7H_7$. Kann aus sd. absol. Ä. umkristallisiert werden. Feine, weifse Nadeln, unl. in W. und Lg.; ll. in Ä., A., Aceton, Bzl., Chlf.

II. Additionsprodd. aus p-Toluolsulfinsäure u. aromatischen Aldehyde wurden analog wie die entsprechenden Derivate aliphatischer Aldehyde dargestellt. Die Verbb. mit Benzaldehyd konnten nicht rein erhalten werden, dagegen sind die Additionsprodd. mit m- u. p-Nitrobenzaldehyd beständiger, als die Derivate aliphatischer Aldehyde. Sie geben an der Luft keinen Aldehyd ab u. lassen sich unverändert aus organ. Lösungsmitteln umkristallisieren. *1,p-Tolylsulfon-1,m-nitrophenylmethanol*, $NO_2C_6H_4CH(OH)\cdot SO_2C_7H_7$. Feine, weifse Nadeln (aus Ä.), F. 110°, ll. in A. und Aceton; wl. in Ä. Wird durch sd. W. und k. Na_2CO_3-Lsg. zers. — *1,p-Tolylsulfon-1,p-nitromethanol*, $NO_2C_6H_4CH(OH)\cdot SO_2C_7H_7$. Blafsgelbe Nadeln (aus Aceton), F. 116°, l. in A. und Aceton; wl. in Ä.; unl. in Lg. und W. Im Verlauf der vorliegenden Unters. hat v. MEYER (J. f. pr. Chem. [2] **63**. 167; C. **1901**. I. 455) p-Tolylsulfoncarbinol, das Additionsprod. von CH_2O u. p-Toluolsulfinsäure, sowie ein Acetyl- u. Anilinderivat desselben beschrieben. Vff. haben vergeblich versucht, aus der sehr beständigen p-Nitrobenzaldehydverb. solche Derivate zu erhalten. Sie löst sich sehr leicht in k. Essigsäureanhydrid, und aus dieser Lsg. scheidet sich das *Acetal des p-Nitrobenzaldehyds*, $NO_2C_6H_4CH(OCOCH_3)_2$, aus. Nadeln, F. 126,5°. Das Acetal kann leichter aus dem Oxysulfon, als aus dem Aldehyd selbst erhalten werden. Auch bei Einw. von Anilin wird das Oxysulfon leicht gespalten. Dabei wird das *Anilinsalz der p-Toluolsulfinsäure*, $C_7H_7SO_2H\cdot NH_2C_6H_5$, gebildet. Feine, weifse Nadeln (aus Ä.), F. 121—122°, ll. in W. und A.; unl. in Ä.

III. Durch Addition von p-Toluolsulfinsäure an Zimtaldehyd könnten die drei Verbb. $C_6H_5CH:CH(OH)\cdot SO_2C_7H_7$ (I.), $C_6H_5CH(SO_2C_7H_7)CH_2CHO$ (II.) und $C_6H_5CH(SO_2C_7H_7)CH_2CH(OH)\cdot SO_2C_7H_7$ (III.) entstehen. Es wurden das Monosulfon (II.) und das Disulfon (III.) erhalten, und zwar III. (auch bei starkem Aldehydüberschufs) beim Auflösen der S. in unverd. Aldehyd und bei gegenseitiger Einw. der Komponenten in Ä.). In wss. und alkoh. Lsg. wird je nach den Mengenverhält-

nissen Mono- oder Disulfon gebildet. — *Monosulfon*, $C_{16}H_{16}O_2S$, weifse, kugelige Aggregate, F. 78°, ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in W. u. Lg. Beim Schütteln der äth. Lsg. mit Kaliumdisulfitlsg. entsteht eine Disulfitverb., aus der durch verd. Alkalien die ursprüngliche Substanz regeneriert werden kann. Bei der Oxydation mit verd. HNO_3 (1 : 3) entsteht die entsprechende Zimtsäure (s. später). Daraus ergibt sich, dafs die Zus. der Verb. der Formel II. entspricht. — *Disulfon*, $C_{32}H_{34}O_5S_2$, weifse Flocken, F. 126° (unter Zers.), l. in Bzl., A., W. Beim Umkristallisieren zerfällt es teilweise in Monosulfon und Sulfinsäure.

IV. Addition von Sulfinsäuren an 1,2-ungesättigte SS. *β,p-Tolylsulfonhydrozimtsäure*, $C_6H_5CH(SO_2C_7H_7)CH_2COOH$, entsteht beim Kochen äquimolekularer Mengen p-Toluolsulfinsäure u. Zimtsäure in W. oder besser beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 110°. Feine, weifse Nadeln (aus W.), F. 197—198° (ohne Zers.), ll. in A. und Ä., wl. in sd. W., swl. in k. W. und Lg. Dafs sich die Sulfongruppe in β-Stellung befindet, geht daraus hervor, dafs bei Einw. von p-toluolsulfinsaurem Na auf den Methylester der β-Bromhydrozimtsäure ein Ester entsteht, der bei der Verseifung mit verd. HCl dieselbe p-Tolylsulfonhydrozimtsäure liefert. Na-Salz, $C_{16}H_{15}O_4SNa \cdot 2H_2O$, feine, weifse, sehr bitter schmeckende Nadeln (aus A.). Nur 1 Mol. H_2O kann ohne Zers. des Salzes ausgetrieben werden. Ca-Salz, $(C_{16}H_{15}O_4S)_2Ca$, Platten, wl. in W. Ba-Salz, $(C_{16}H_{15}O_4S)_2Ba \cdot 4H_2O$. Der *Methylester*, $C_{17}H_{18}SO_4$, entsteht beim Kochen der S. mit 3%iger methylalkoh. HCl. Feine, weifse Nadeln (aus CH_3OH), F. 156°. Wird durch sd. W. nicht zers., sd. HCl verseift den Ester, u. sd. KOH zerlegt ihn in p-toluolsulfinsaures K u. Zimtsäuremethylester. — *β-Phenylsulfonhydrozimtsäure*, $C_6H_5CH(SO_2C_6H_5)CH_2COOH$, entsteht analog wie die p-Tolylverb. aus Benzolsulfinsäure u. Zimtsäure. Glänzende Platten (aus W.), F. 173°, ll. in A. und Ä.; swl. in Lg. Ba-Salz, $(C_{15}H_{13}O_4S)_2Ba$, Nadeln, wl. in W., unl. in A. *Äthylester*, $C_{17}H_{18}O_4S$, kleine, weifse Nadeln, F. 139°. Wird durch sd. W. nicht verändert, durch sd. verd. HCl verseift, durch sd. verd. KOH in Zimt- und Benzolsulfinsäure gespalten. — Bei der Addition von p-Toluolsulfinsäure an Fumar- oder Maleïnsäure wird unter Abspaltung von CO_2 *β-p-Tolylsulfonpropionsäure*, $C_7H_7SO_2 \cdot CH_2CH_2COOH$, gebildet. In beiden Fällen wurde jedoch kein reines Prod. erhalten, weil sich die reine S. (Nadeln, F. 110—113°), die aus β-Jodpropionsäure und p-toluolsulfinsaurem Na dargestellt werden konnte, beim Kochen mit W. teilweise zers. — *p-Tolylsulfonbrenzweinsäure*, $HO_2C \cdot C(CH_3)(SO_2C_7H_7) \cdot CH_2CO_2H$, entsteht bei zweitägigem Erhitzen von 10 g Citrakonsäure u. 13,5 g p-Toluolsulfinsäure mit W. auf 110°. Kleine, glänzende Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 169—171° (unter Zers.), sll. in A., Ä., Aceton; unl. in Lg. und Chlf. Ist in Lsg. beständig und spaltet bei Temperaturen unter dem F. keine CO_2 ab. (Eine Verb. von der als möglich noch in Betracht kommenden Konstitution $HO_2C \cdot CHCH_3 \cdot CH(SO_2C_7H_7) \cdot CO_2H$ müfste nach Analogie mit ähnlich konstituierten SS. sehr unbeständig sein und leicht CO_2 abspalten.)

V. Addition von p-Toluolsulfinsäure an ungesättigte Ketone. *Sulfonketon aus p-Toluolsulfinsäure und Benzalaceton*, $C_6H_5CH(SO_2C_7H_7)CH_2COCH_3$, entsteht beim Zusammenbringen der Komponenten in alkoh. Lsg. Feine, weifse Nadeln (aus A.), ll. in Aceton; wl. in sd. A. und sd. Bzl.; unl. in W. Durch warme Chlorkalklsg. wird es langsam in $CHCl_3$ u. β-p-Tolylsulfonhydrozimtsäure gespalten. Bleibt beim Kochen mit verd. SS. unverändert, wird aber durch verd. Alkalien leicht vollständig in die Komponenten (bezw. Benzaldehyd + Aceton) gespalten. Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht neben dem *Phenylhydrazinsalz der p-Toluolsulfinsäure*, $C_7H_7SO_2H \cdot C_6H_5NHNH_2$ (Nadeln aus Ä., F. 160—165° unter Zers.), das Phenylhydrazon des Benzalacetons (F. 159°) und 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazolin (F. 114°). — *Sulfonketon aus p-Toluolsulfinsäure und Dibenzalaceton*, $C_6H_5CH(SO_2C_7H_7)CH_2COCH : CHC_6H_5$, entsteht aus den Komponenten in A. Lange,

weiße Nadeln (aus A.), F. 189°. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eg. neben Benzaldehyd u. Benzoesäure β-p-Tolylsulfonhydrozimtsäure (Beweis für die β-Stellung der Sulfongruppe). *Bromadditionsprodukt*, $C_{24}H_{22}O_3Br_2S$, Nadeln (aus A.), sll. in Chlf.; wl. in A.; unl. in Ä., Aceton, Eg. — *Sulfonketon aus p-Toluolsulfinsäure und Benzalacetophenon*, $C_{22}H_{20}O_3S$, weiße Nadeln (aus A.), F. 169—170°. — *Sulfonketon aus p-Toluolsulfinsäure und Cinnamylidenaceton*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH(SO_2C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot COCH_3$, scheidet sich sehr schnell aus der Lsg. der Komponenten in Aceton aus. Nadeln (aus A.), F. 125—126°. Daß sich die Sulfongruppe in β- und nicht, wie es nach THIELES Theorie der Fall sein müßte, in δ-Stellung zur CO-Gruppe befindet, geht daraus hervor, daß bei aufeinander folgender Einw. von Chlorkalklsg. und $KMnO_4$ neben $CHCl_3$ u. Benzoesäure β-p-Tolylsulfonpropionsäure (F. 113°) erhalten wurde. — *Sulfonketon aus p-Toluolsulfinsäure und Cinnamylidenacetophenon*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH(SO_2C_7H_7)CH_2COC_6H_5$, Nadeln (aus Aceton), F. 145°. (Die Unterss. sollen fortgeführt werden, und zwar zunächst mit SS., die ein konjugiertes System benachbarter Doppelbindungen enthalten.) (Amer. Chem. J. **31**. 163—84. Febr. 1904. [Nov. 1903.] BRYN MAWR College, Chem. Lab.) ALEXANDER.

Giovanni Issoglio, *Kondensationsprodukte der o-, m- und p-Nitrobenzaldehyde.* Hinsichtlich der Rk. von GUARESCHI (vergl. Atti della R. Accad. delle scienze di Torino **34**. 37; C. **99**. II. 118; **1902**. II. 699) übt die Nitrogruppe, besonders in o-Stellung, einen bemerkenswerten Einfluß auf das Verhalten der Nitrobenzaldehyde aus. Die m- und p-Aldehyde liefern, wie der Benzaldehyd selbst, die NH_4-Salze der entsprechenden *Nitrophenyldicyanglutakonimide* neben den betreffenden *Nitrobenzylcyanacetamiden* und den CARRICKschen analogen Verbb. In allen diesen 3 Arten von Verbb. war der F. der m-Isomeren niedriger als der der entsprechenden p-Körper. Der o-Nitrobenzaldehyd lieferte kein derartiges Kondensationsprod.; bei Ersatz des Cyanessigesters durch das Cyanacetamid entstand nur das ungesättigte *o-Nitrobenzalcyanacetamid.*

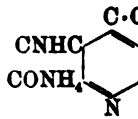
Experimenteller Teil. 1. m-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)^3(CHO)^1$. Ein Gemisch von 15,1 g des Aldehyds u. 22,6 g Äthylcyanessigester wurde mit 25 ccm 20%ig. NH_3 versetzt (Ausbeute 15,4 g Rohprod.). Dabei entsteht das NH_4-Salz des *m-Nitrophenyl-β,β'-dicyanglutakonimids*, $C_{13}H_5(NH_4)N_4O_4$ (Formel I.), gelbliche Prismen, über 300° schm. unter NH_3-Entw., wl. in k., ll. in w. W., l. in konz. A., unl. in Ä. u. Aceton. Beim Erhitzen mit 60%ig. H_2SO_4 verwandelt es sich in *β-Nitrophenylcyanvinylessigsäure*, $NO_2C_6H_4 \cdot C(: CHCN)CH_2COOH$. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $FeCl_3$ einen hellgelben, in der Wärme sich rötenden Nd., wl. in W., mit $FeSO_4$ einen grünlich weißen Nd., l. in w. W., mit $AgNO_3$ einen gelben Nd., swl. selbst in sd. W., mit $MgSO_4$ und $CaCl_2$ in Prismen sich abscheidende Salze, mit Chininsulfat einen pulverförmigen, gelben und mit Nikotinchlorhydrat in Verdünnung von 1 : 300 noch sofort, in weiterer Verdünnung (1 : 600) nach einiger Zeit einen weißen, flockigen Nd. Das *m-Nitrophenyldicyanglutakonimid* (*γ-m-Nitrophenyl-β,β'-dicyan-α,α'-dioxypyridin*), $C_{13}H_6O_4N_4$, wurde a) aus dem Ba-Salz, in 20 Tln. W. gel., mittels der berechneten Menge H_2SO_4 und b) nicht ganz rein aus dem in W. suspendierten Ag-Salz mittels H_2S bereitet. Einbasische S. (gegen Phenolphtalein), bei 200° sich bräunend, gegen 260° sich zu einer braunen Fl. zers., auf dem Pt-Blech beim Erhitzen entflammend; sll. in W., A., Eg., Essigester, wl. in Ä. Ag-Salz, $C_{13}H_5O_4N_4Ag + 4H_2O$, aus dem NH_4-Salz (5 g) mittels $AgNO_3$ (3 g). Hellgelbes, lichtbeständiges Salz, swl. in W., in roten Nädelchen sublimierbar. Ba-Salz, $Ba(C_{13}H_5O_4N_4)_2 + 7H_2O$, aus 3 g des NH_4-Salzes in sd. W. mittels 2,6 g $BaCl_2$, glänzende, schwach gelbe Nadeln, zwl. in W. Cuproammoniumsalz, $CuC_{13}H_5O_4N_4 + 2NH_3 + 3H_2O$, aus der ammoniakal. Lösung des NH_4-Salzes mittels einer ammoniakal. Kupferacetatlsg. Bläuliches, unbeständiges Salz,

das besonders beim Erhitzen auf 90—100° in ein grünes Salz, $CuC_{13}H_5O_4N_4 + 1^1/_2 NH_3 + 1^1/_2 H_2O$, übergeht, das in einer NH_3-Atmosphäre das ursprüngliche Salz wieder zurückbildet. Das wasserfreie Salz ist kaffeebraun. *m-Nitrobensylcyanacetamid* (*β-Nitrophenyl-α-cyanpropionamid*), $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_4(NO_2)CH_2CH(CN)CO \cdot NH_2$, aus A. glänzende, weiße Nadeln, F. 147—148°, l. in W., A., Chlf., Aceton, wl. in Ä.; absorbiert nicht Brom u. gibt mit Barythydrat im H_2O-Dampfstrom das Ba-Salz der *m-Nitrobensylmalonsäure*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CH(COOH)_2$. m-Nitroverb. nach CARRICK, $C_{22}H_{17}O_3N_5$ (Formel II.). Aus A. weiße, kristallinische M., F. 186,5°, swl. in W., l. in A.

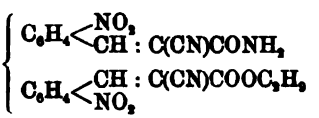
2. p-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(CHO)^1(NO_2)^4$. Aus einem Gemisch von 10 g des Aldehyds, 15 g Cyanessigester und 18 ccm 20%ig. NH_3 wurde zunächst das NH_4-Salz des *p-Nitrophenyldicyanglutakonimids*, $C_{13}H_9O_4N_4(NH_4) + 1^1/_2 H_2O$, aus w. W. gelbe Kristalle, gegen 250° sich bräunend unter NH_3-Entw., unl. in k. W. (3,5%), l. in A., Aceton, unl. in Ä., erhalten. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen gelben, mit $FeCl_3$ einen gelben, mit Kupferacetat einen schwach grünen Nd.; intensiver gefärbt ist das entsprechende basische, bezw. Cuproammoniumsalz. Das aus dem Ba-Salze, $Ba(C_{13}H_9O_4N_4)_2 + 6H_2O$, prismatische, bei 180° ihr W. verlierende Kristalle, mittels n. H_2SO_4 freigemachte *p-Nitrophenyldicyanglutakonimid* (*p-Nitrophenyldicyandioxypyridin*), $C_{13}H_9O_4N_4$, wasserfrei weiße, sonst gelbliche Kristalle, bei 250° sich bräunend und bei 270—275° unter Schäumen sich zers., l. in w. W., A., unl. in Ä., verhält sich gegen Methylorange wie eine einbasische S. *p-Nitrobensylcyanacetamid*, $C_{10}H_9O_3N_3$, aus sehr verd. A. glänzende, farblose Nadeln, F. 168,5°, l. in w. W., ll. in A. u. Aceton, swl. in Ä. p-Nitroverb. nach CARRICK, $C_{22}H_{17}O_7N_5$, aus 90%ig. A. kleine, weiße, glänzende Prismen, F. 194—195°, unl. auch in sd. W., Ä., l. in konz. A. und Aceton.

3. o-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)^2(CHO)^1$. Bei Einw. von 5 g des Aldehyds auf 7,4 g Cyanessigester und 8 ccm 23%ig. NH_3 tritt Verharzung ein unter sekundärer B. geringer Mengen des NH_4-Salzes von *o-Asoxybensoesäure* (Formel III.),

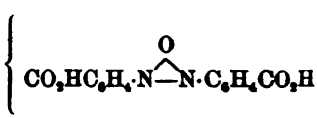
I.



II.



III.



F. 237—242°, von HOMOLKA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1902) und *Trinitrohydrobensamid*, $C_{21}H_{15}O_6N_5$, von BERTAGNINI (Ann. Chim. Phys. [3] **33**. 469). Bei der Rk. von 3,8 g des Aldehyds mit 4,26 g Cyanacetamid u. 25 ccm 22%ig. NH_3, verd. mit dem gleichen Volumen W., bildet sich das *o-Nitrophenylcyanakrylamid* (*o-Nitrobensalcyanacetamid*), $C_6H_4(NO_2)CH : C(CN)CONH_2$, aus verd. A. lange, glänzende Nadeln, F. 173—174°, l. in W., A., Aceton, swl. in Ä. Gibt mit Alkalilsgg. eine grüne Fluoreszenz, mit einer verd. Na_2CO_3-Lsg. in der Wärme eine Blaufärbung, die in Grün u. schließlich in Gelb übergeht, mit Kalkwasser eine vorübergehende Blaufärbung, und mit alkoh. KOH färbt es sich zunächst gelb, dann braun und schließlich blaugrün. Bei der Behandlung mit $Ba(OH)_2$ im Dampfstrom tritt Verseifung zu den entsprechenden SS., *o-Nitrophenylcyanakryl-*, bezw. *o-Nitrobensalmalonsäure* ein. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino **39**. [20/12.* 1903.] Chem.-pharm. u. toxikolog. Univ.-Lab. 23 SS.; Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

Galeazzo Piccinini, *Allgemeine Darstellungsmethode der substituierten Malonsäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von GUARESCHI entstehen bei der Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigester u. konz. NH_3 sekundär Amide der Formel $R \cdot CH(CN)CONH_2$, die beim Kochen mit etwas überschüssigem k. gesättigten Baryt-

wasser ziemlich rasch die Gruppe —$CONH_2$—, langsamer die —CN—Gruppe verseifen unter B. der entsprechenden substituierten Malonsäuren, gemäfs den Gleichungen:

$$R\cdot CHO + CH_2(CN)CONH_2 + H_2 = R\cdot CH_2CH(CN)CONH_2 + H_2O$$
$$R\cdot CH_2\cdot CH(CN)CONH_2 + 3H_2O = R\cdot CH_2CH(COOH)_2 + 2NH_3.$$

(R = ein gesättigtes Radikal). Im Fall des n-Heptylcyanacetamids gelang es, die Hydrolyse z. T. auf die Gruppe —$CONH_2$— zu beschränken u. die *n-Heptylcyanessigsäure* zu isolieren, in anderen Fällen liefs sich dieser Zweck beim Ersatz des Barytw. durch Kalkw. erreichen u. z. B. aufser der *Methylendioxybenzylmalonsäure* auch die *Methylendioxybenzylcyanessigsäure* gewinnen. Amide mit nicht gesättigten Radikalen liefern nicht die entsprechenden substituierten Malonsäuren, erleiden vielmehr, wie z. B. *Piperalcyanacetamid*, mit Baryt oder Kalk, Spaltung in *Piperonal* und *Malonsäure*.

Experimenteller Teil. I. Darst. der Methylendioxybenzylmalonsäure, $C_{11}H_{10}O_6 = CH_2\langle O \rangle C_6H_3CH_2CH(COOH)_2$. B. Das aus Piperonal, Cyanessigester u. 22%ig. NH_3 erhaltene *Amid*, $CH_2(O_2)C_6H_3CH_2CH(CN)CONH_2$, F. 186°, wurde (10 g) etwa 22 Stunden im H_2O-Dampfstrom mit k. gesättigtem Barytwasser destilliert (Ausbeute 9,2 g der reinen S.) Nach Aufhören der NH_3-Entw. zers. man das abfiltrierte zurückbleibende Ba-Salz mit H_2SO_4 u. engt bei 60—70° ein, wobei man die gleichzeitig in geringen Mengen entstehende *Methylenhydrokaffeesäure* (s. u.) gewinnt. Aus sd. W. glänzende farblose Kristalle, bezw. Kristallpulver, F. 142 bis 143° unter Zers., auch bei 130° schon erweichend, all. in w. W., zwl. in k. W., A., Ä., Aceton; bildet leicht übersättigte Lsgg., zeigt in Acetonlsg. nicht die geringste Dissociation, ergab darin ein Mol.-Gew. von 237,7 (ber. 238). Behandelt man etwas S. trocken mit 2—3 Tropfen konz. H_2SO_4, so erhält man eine rotviolette Färbung, die — im Gegensatz zu der diese Rk. ebenfalls gebenden Methylenhydrokaffeesäure — beim Verdünnen der Fl. in Dunkelgrün übergeht. Mit HNO_3, D. 1,4, färbt sich die S. gelb und nimmt, mit Na_2CO_3 neutralisiert und erhitzt, beim Abkühlen eine weinrote Farbe an. Die S. bildet mit Alkalien 2 Reihen von Salzen, von denen die sauren neutral gegen Methylorange und sauer gegen Phenolphtaleïn reagieren. Die mit NH_3 neutralisierte Lsg. der S. gibt mit $AgNO_3$ ein weifses, käsiges Salz, swl. auch in sd. W., mit Bleiacetat ein weifses Salz, fast unl. in W., u. auch mit $FeCl_3$, Ba- und Ca-Salzen in W. swl. Ndd. Ba-Salz, $C_{11}H_9O_6Ba + 3H_2O$, aus sd. W. glänzende farblose Prismen. Ca-Salz, $C_{11}H_9O_6Ca + {}^1/_2H_2O$, kristallinisches weifses Pulver. Beim mehrstündigen Erhitzen bei 130° liefert die Methylendioxybenzylmalonsäure, die zuerst von LORENZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 756) dargestellte *Methylenhydrokaffeesäure*, $CH_2(O_2)C_6H_3CH_2CH_2COOH$, F. 84—85°. *Methylendioxybenzylcyanessigsäure*, $CH_2(O_2)C_6H_3CH_2CH(CN)COOH$. B. Aus Methylendioxyphenylcyanpropionamid bei 3-stündiger Dest. bei 0,5—2 g des Amids, bei 4-stündiger Dest. bei 5 g mit Kalkwasser. (Ausbeute 90% der Theorie.) Man zers. mit verd. HCl und extrahiert mit Ä. Aus sd. W. weifses Kristallpulver, $C_{11}H_9O_4N$, F. 142°, swl. in k. W., sll. in A., Ä., Aceton, wl. auch in sd. Bzn. Die wss., mit Lakmus sauer reagierende Lsg. gibt, mit NH_3 neutralisiert, mit $AgNO_3$ einen weifsen, käsigen Nd., l. in der Wärme. Pb- und Fe-Salze sind wl. in k., l. in w. W.; Cu-, Mg-, Zn-, Ca- und Ba-Salze sind sll. auch in k. W.

II. Darst. des Isoamylmalonsäure, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(COOH)_2$. B. Bei 3½-stündiger Dest. von Isoamylcyanacetamid mit 100 ccm k. gesättigtem Barytwasser (Ausbeute 76% der Theorie). Aus Ä. kleine harte Kristalle, $C_9H_{14}O_4$, F. 98° [PAAL und HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1496): 93°]. Das saure Na-Salz reagiert neutral gegen Methylorange und sauer gegen Phenolphtaleïn.

III. Darst. der n-Heptylmalonsäure, $CH_3(CH_2)_6CH(COOH)_2$. Die Verseifung des *n-Heptylcyanacetamids* benötigt auch bei überschüssigem Baryt 8—9 Stdn. Aus Bzl. glänzende Kristalle, $C_{10}H_{18}O_4$, F. 95° unter Zers., ll. in Ä., A., sll. in Aceton, fast unl. in W.; verhält sich gegen Methylorange wie eine einbasische S. Zers. sich bei 120—130° in CO_2 und *Pelargonsäure*. Die wss. Lsg. des neutralen Na-Salzes gibt mit Ferrosalzen einen unl. gelbroten Nd.; die entprechenden Ag-, Cu-, Ba-, Ca- und Pb-Salze sind swl., die Alkali- und Mg-Salze ll. in W. Ba-Salz, $C_{10}H_{16}O_4Ba + 3H_2O$, feinkristallinisches Pulver, bei 180—190° das Kristallw. verlierend, unl. in k., swl. in w. W. *n-Heptylcyanessigsäure*, $CH_3(CH_2)_6CH(CN)COOH$. B. neben der Heptylmalonsäure bei unvollständiger Verseifung des n-Heptylcyanacetamids. Aus Ä. glänzende Kristalle, F. 141°, swl. in W., reagiert sauer gegen Lakmus, entw. mit schm. KOH NH_3. Ag- und Fe-Salz sind swl. in W., Pb- und Cu-Salz l. in sd. W., Ba- und Ca-Salz ll. in W.

IV. Zers. des Piperalcyanacetamids mit Baryt- u. mit Kalkwasser. Nur bei Anwendung von Kalkwasser gelang es, geringe Mengen des Ca-Salzes der *Piperonalmalonsäure*, $C_{11}H_8O_6Ca + 2^1/_2H_2O$ zu isolieren, aus dem durch Behandlung mit HCl und Extraktion mit Ä. die freie S. selbst, F. 187—189°, erhalten wurde. Im übrigen trat Zers. in Piperonal und Malonsäure ein. Auch bei der Kondensation von 15 g Piperonal und 10,4 g Malonsäure mit 30 g Eg. erhielt Vf. statt der Piperonalmalonsäure ein Zers.-Prod. derselben, die *Piperonylakrylsäure*, $C_{10}H_8O_4$, weiße Flocken, F. 242°. (Estr. aus Atti della R. Accad. della Scienze di Torino **39**. 20/12. [Dezember.] 1903. Turin. Chem. pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Lab. 21 SS.; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

Heinrich Goldschmidt, *Über die isomeren m-Nitrobenzaldoxime*. CIAMICIAN und SILBER hatten (vergl. S. 373) behauptet, daß das von H. GOLDSCHMIDT und ERNST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2408) beschriebene *m-Nitrobenzsynaldoxim* vom F. 116—118° ein Gemenge von Antialdoxim mit verhältnismäßig wenig Synaldoxim sein soll, u. ferner angegeben, daß sie nach BECKMANNs Verf. aus dem Antialdoxim einen bei 95—100° schm. Körper erhalten haben, der mehr von dem Synoxim enthalten soll, als der vom Vf. seiner Zeit beschriebene Körper. Vf. hat bei der Wiederholung der von der genannten Autoren mitgeteilten Vers. Resultate erhalten, die mit seinen früher mitgeteilten vollkommen übereinstimmen. Darnach ist also das durch die BECKMANNsche Rk. erhaltene Prod. vom F. 118—119° nicht eine Mischung von Antialdoxim mit etwas Synaldoxim, sondern das m-Nitrobenzsynaldoxim selbst, dem möglicherweise etwas Antialdoxim beigemengt ist. Die auffällige Erscheinung, daß beide Isomeren nahezu denselben F. besitzen, ließ sich dahin aufklären, daß das m-Nitrobenzsynaldoxim bei schon verhältnismäßig niedriger Temperatur — ohne daß vorheriges Schmelzen stattfindet — in das Antialdoxim übergeht. Nach dieser Beobachtung wird es auch verständlich, warum das m-Nitrobenzsynaldoxim beim Belichten in Antialdoxim übergeht, während bei dem o- und p-Isomeren nach CIAMICIAN u. SILBER gerade die umgekehrten Vorgänge stattfinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 180—84. 23/1. [11/1.] Christiania. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Paul Thibault, *Über die Wismutprotokatechusäure*. Die von RICHARD 1899 beschriebene, aus Wismutbrechweinstein u. Protokatechusäurelsg. erhaltene Hydrowismutprotokatechusäure, $COOH \cdot C_6H_2 < O_2 > Bi \cdot OH$, läßt sich auch durch Einw. von Protokatechusäurelsg. auf trockenes Wismutlaktat oder -subnitrat, leichter noch auf wasserhaltiges oder wasserfreies Wismutoxyd darstellen. Bei Verwendung von wasserhaltigem Wismutoxyd vollzieht sich die Rk. bereits in der Kälte, bei Verwendung von wasserfreiem Oxyd dagegen erst bei Wasserbadtemperatur. Man wäscht das Prod. mit sd. W. oder A. und trocknet es bei 110° oder über H_2SO_4.

Citronengelbes, aus mkr. Pyramiden bestehendes Pulver, zers. sich gegen 250°, ohne zu schm., D^{16}. 2,82, unl. in W., A., den neutralen Lösungsmitteln und k. Eg., ll. in Mineralsäuren, sd. Eg., ätzenden und kohlensauren Alkalien, wl. in wss. Protokatechusäurelsg., färbt verd. $FeCl_3$-Lsg. langsam grün, dann blau, rötet in Ggw. von W. Lakmuspapier. Aus der Lsg. in Natron-, bezw. Kalilauge fällt 95%ig. A. die Salze $C_7H_4O_5BiNa$, bezw. $C_7H_4O_5BiK$ in kristallinischer Form aus. Das korrespondierende Ammoniumsalz, $C_7H_4O_5Bi \cdot NH_4$, scheidet sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Lsg. ab. Durch Kochen der Wismutprotokatechusäure mit Anilin erhält man das *Anilid*, $C_{13}H_{10}O_4NBi = C_6H_5NHCO \cdot C_6H_3{<}O_2{>}Bi \cdot OH$, graubraunes, amorphes Pulver, zers. sich gegen 190°, ohne zu schm., D^{17}. 3,19, unl. in den neutralen Lösungsmitteln, l. in den Mineralsäuren und Alkalien, beständig gegen sd. W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 176—78. 20/2. Paris. Lab. f. pharm. Chem. d. Pharmazieschule.) DÜSTERBEHN.

Br. Pawlewski, *Über die Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate dieser Säure.* Durch Best. des sich innerhalb 1 Stde. entwickelnden CO_2 stellte Vf. fest, daſs sich bei Temperaturen von

150°	23,9%	170°	72,6%	190°	88,3%
160°	47,7%	180°	76,8%	200°	96,2%.

Anthranilsäure, $(NH_2)^2C_6H_4(COOH)^1$, zers., während der vollständige Zerfall in Anilin u. CO_2 durch 1-stündiges Erhitzen auf 205—210° erreicht wird. — Wenn trotzdem Derivate der Anthranilsäure bei viel höheren Wärmegraden erhalten worden sind, so ist dies 1. darauf zurückzuführen, daſs die NH_2-Gruppe Kondensationsrkk. sehr schnell eingeht und somit die B. von Anilin verhindert, u. 2. durch die Annahme, zu erklären, daſs der starke Druck beim Arbeiten in geschlossenen Gefäſsen die Zersetzungstemperatur der S. erhöht. — Die folgenden Kondensationen ergaben meist gefärbte Verbb.; der chromophore Charakter der erhaltenen Körper trat deutlicher hervor, wenn beide H-Atome der NH_2-Gruppe substituiert wurden oder der eingeführte aromatische Rest auxochrome Gruppen wie OH, OCH_3, NO_2, enthielt. — Die von CLAUS und GLYCKHERR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1283) auf einem umständlicheren Wege bereitete *N-Benzylanthranilsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, läſst sich leicht durch 1-stündiges Erhitzen äquimol. Mengen S. und Benzylchlorid in Toluol darstellen; dicke, unregelmäſsige Prismen aus A.; F. 174—176° — Die *N-o-Nitrobenzylanthranilsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bildete sich bei 2-stündigem Erwärmen von Anthranilsäure und o-Nitrobenzylchlorid in A.; goldgelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 205—206°; zll. in sd. A., Chlf., Eg.; kl. in W.; unl. in Bzl., Lg. — Das analoge *p-Derivat*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, wird aus A. in rotgelben, bei 208 bis 210° schm. Kügelchen erhalten; die Ausbeute ist schlechter und die Löslichkeit geringer als bei der o-Verb. — Die *N-o-Nitrobenzylidenanthranilsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wurde aus der S. und o-Nitrobenzaldehyd durch 2-stündiges Kochen in A. hergestellt; ziegelfarbige, kurze Nädelchen aus A.; F. 167—168°; ll. in SS., Alkalien; zll. in A., Aceton, Chlf., Bzl. mit gelber Farbe; wl. in Ä., W.; unl. in Lg. — Die entsprechende *m-Verb.*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, ist gelb gefärbt; Kristalle aus A. oder Eg.; F. 198—200°. — Zimt- und Salicylaldehyd, sowie Vanillin reagieren mit o-Aminobenzoesäure schon beim Verreiben in der Kälte, leicht u. vollständig bei kurzem Erwärmen in Toluol. — *N-Cinnamylidenanthranilsäure*, $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; goldgelbe Täfelchen aus Toluol; F. 163—164°. — *N-Salicylidenanthranilsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Hellrote mikrokristallin. M. aus W.; F. 202—204°; zll. — *N-Vanillidenanthranilsäure*, $(HO)^4(CH_3O)^3C_6H_2 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Kanariengelbe, amorphe M., die nach Vanillin riecht; F. 172 bis 174°; zll. in sd. W., zwl. in Ä., Bzl. Chl.; unl. in Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 592—96. 20/2. [5/2.] Lemberg.) STELZNER.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone. XIII. Weitere Mitteilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättiger Ketone.* Vf. hat eine Reihe neuer, ungesättigter Ketone auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen Merkaptane geprüft u. hierbei völlige Bestätigung der früher (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 799; C. **1902**. I. 754) angegebenen Gesetzmäfsigkeiten gefunden. Bei den einfach ungesättigten Ketonen zeigte sich die Abnahme der normalen Ketonrk. bei Anhäufung von Alkylgruppen und namentlich von Phenylresten. Während z. B. Benzalaceton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, noch mit allen Merkaptanen in der Ketogruppe reagiert, tun dies Dypnon, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, und Benzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, nur noch mit dem am stärksten reagierenden Äthylmerkaptan, das Benzaldesoxybenzoin, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aber auch mit diesem nicht mehr, d. h. es zeigt nur noch die Additionsfähigkeit der Doppelbindung. Vf. hat konstatiert, dafs die Beeinflussung der Ketogruppe durch die Doppelbindung nur stattfindet, wenn beide benachbart (in der Gruppierung $\overset{|}{C} : \overset{|}{C} \cdot \overset{|}{C} : O$) zueinander stehen. So reagieren im Methylheptenon, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, im Gegensatz zu dem früher untersuchten Mesityloxyd, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3$, sowohl Doppelbindung als auch Ketogruppe in normaler Weise. — Auch bezüglich doppelt ungesättigter Ketone wurde gefunden, dafs in der Gruppierung $\overset{|}{C} : \overset{|}{C} \cdot \overset{\|}{C} \cdot \overset{|}{C} : \overset{|}{C}$ (O) stets nur eine Anlagerung an beide Doppelbindungen stattfindet, die Ketogruppe aber die Fähigkeit, ein Disulfon zu bilden, völlig eingebüfst hat, was übrigens nicht nur auf obige Gruppierung beschränkt ist, sondern auch bei 2 Ketonen von der Gruppierung $\overset{|}{C} : \overset{|}{C} \cdot \overset{|}{C} : \overset{|}{C} \cdot CO$ festgestellt wurde.

Zum Schlufs spricht Vf. die Vermutung aus, dafs die erste Rk. zwischen dem System $\overset{|}{C} : \overset{|}{C} \cdot \overset{|}{C} : O$ u. Merkaptan wahrscheinlich im Sinne der THIELEschen Theorie verläuft, wofür er später experimentelle Beweise zu geben hofft.

Experimenteller Teil (in Gemeinschaft mit **S. Wermer**). 1. Ketone mit einer Doppelbindung [fehlen nähere Angaben, so deckt sich die Arbeitsweise mit der früher (l. c.) beschriebenen]. Das aus Äthylidenaceton mit Äthylmerkaptan erhaltene ölige Prod. ergab bei der Oxydation *2,4,4-Triäthylsulfonpentan* (*Äthylidenacetontriäthylsulfon*), $CH_3 \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$, rhombische Blättchen, F. 106°; ll. in A. und Ä., zwl. in Chlf., wl. in W. — In analoger Weise resultiert mittels Benzylmerkaptan *2,4,4-Tribenzylsulfonpentan* (*Äthylidenacetontribenzylsulfon*), $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$, weifses, kristallinisches Pulver, F. 187—188°; ll. in Ä., A. und Eg., wl. in W. — Benzaldesoxybenzoin und mit HCl gesättigter Eg. 1 Stde. mit Äthylmerkaptan im Einschmelzrohr auf 40—50° erwärmt, liefert *1,2,3-Triphenyl-1-thioäthylpropan-3-on* (*Thioäthylbenzyldesoxybenzoin*), $C_6H_5 \cdot CH(SC_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, rhombische Nadeln, F. 172°, ll. in A. und Eg., swl. in W. Bei Oxydation dieser Verb. in Eg.-Lsg. entsteht *1,2,3-Triphenyl-1-äthylsulfonpropan-3-on* (*Äthylsulfonbenzyldesoxybenzoin*), $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 206—207°; ll. in h. A. und Eg., wl. in W. — Benzaldesoxybenzoin reagiert mit Benzylmerkaptan bei Ggw. von HCl-gesättigtem Eg. schon in der Kälte unter B. von *1,2,3-Triphenyl-1-thiobenzylpropan-3-on* (*Thiobenzylbenzyldesoxybenzoin*, $C_6H_5 \cdot CH(SC_7H_7) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln, F. 207°; Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Äthylprod. Bei Oxydation dieser Verb. in Chlf.-Lsg. resultiert *1,2,3-Triphenyl-1-benzylsulfonpropan-3-on* (*Benzylsulfonbenzyldesoxybenzoin*), $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot$

$C_7H_7)\cdot CH(C_6H_5)CO\cdot C_6H_5$, Nadeln, F. 252—254°; ll. in Chlf. und Eg., swl. in A., unl. in W.

Benzalpinakolin gibt mit Äthylmerkaptan ein öliges Prod., das bei der Oxydation *1-Phenyl-1-äthylsulfon-4-dimethylpentan-3-on* (*Äthylsulfonbenzylpinakolin*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$, liefert; Kristalle, F. 122—124°, sll. in A. und Chlf. — Mit Benzylmerkaptan entsteht *1-Phenyl-1-thiobenzyl-4-dimethylpentan-3-on* (*Thiobenzylbenzylpinakolin*), $C_6H_5\cdot CH(SC_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (rhombische Prismen, F. 62—63°, ll. in A., Ä. und Chlf., swl. in W.), das bei Oxydation in Chlf.-Lsg. *1-Phenyl-1-benzylsulfon-4-dimethylpentan-3-on* (*Benzylsulfonbenzylpinakolin*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$, liefert; farblose Nadeln, F. 133—134°; ll. in A. und Chlf., zl. in Ä. u. wl. in W. — Aus Thiophenol u. Benzalpinakolin resultiert *1-Phenyl-1-thiophenyl-4-dimethylpentan-3-on* (*Thiophenylbenzylpinakolin*), $C_6H_5\cdot CH(SC_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (Nadeln, F. 86—88°; ll. in Chlf., Eg. u. h. Ä.), das bei Oxydation *1-Phenyl-1-phenylsulfon-4-dimethylpentan-3-on* (*Phenylsulfonbenzylpinakolin*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$, liefert; weifses Pulver, F. 161 bis 164°; ll. in A., Chlf. und Eg. — Das mit Benzalpropiophenon und Benzylmerkaptan erhaltene ölige Prod. ergab bei der Oxydation *1-Benzylsulfon-1,3-diphenyl-2-methylpropan-3-on* (*Benzylsulfonbenzylpropiophenon*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$, rhombische Prismen, ll. in A. und Chlf., wl. in W. — Bei der Oxydation des aus Allylaceton mit Benzylmerkaptan erhaltenen Kondensationsprod. entstand *2,2,5-Tribenzylsulfonhexan* (*Allylacetontribenzylsulfon*), $CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_7H_7)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_3$ (Nadeln, F. 129—130°; ll. in A. u. Ä.), und in analoger Weise bei Anwendung von Äthylmerkaptan *2,2,5-Triäthylsulfonhexan* (*Allylacetontriäthylsulfon*), $CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2CH_2\cdot CH(SO_2C_2H_5)\cdot CH_3$, Blättchen, F. 125—130°; ll. in A., zl. in Ä. und Chlf. — Allylacetophenon lieferte in gleicher Weise *1-Phenyl-1,1,4-Triäthylsulfonpentan* (*Allylacetophenontriäthylsulfon*), $C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ (Kristalle, F. 163°; ll. in Ä., A. und Chlf.), bezw. *1-Phenyl-1,1,4-tribenzylsulfonpentan* (*Allylacetophenontribenzylsulfon*), $C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot C_7H_7)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_3$; Kristalle, F. 225°, ll. in A., zl. in Ä. u. Chlf. — Methylheptenon ergab die folgenden 2 Sulfone: *2-Methyl-2,6,6-triäthylsulfonheptan* (*Methylheptenontriäthylsulfon*), $(CH_3)_2C(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$ (nicht völlig rein erhalten), und *2-Methyl-2,6,6-tribenzylsulfonheptan* (*Methylheptenontribenzylsulfon*), $(CH_3)_2C(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_7H_7)_2CH_3$; Nadeln, F. 158°, ll. in A., Ä. und Chlf., zl. in Eg.

2. Ketone mit zwei Doppelbindungen. Aus Dibenzaldiäthylketon wurden erhalten: *1,5-Diphenyl-1,5-diäthylsulfon-2,4-dimethylpentan-3-on* (*Diäthylsulfondibenzyldiäthylketon*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (nicht fest erhalten), und *1,5-Diphenyl-1,5-dibenzylsulfon-2,4-dimethylpentan-3-on* (*Dibenzylsulfondibenzyldiäthylketon*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot C_6H_5$; Nadeln, F. 209—210°, ll. in A. und Ä. — Erhitzt man Cinnamylidenaceton mit Merkaptan und HCl-gesättigtem Eg. im Einschmelzrohr auf 50° und oxydiert die resultierenden Öle, so wurden erhalten: *1-Phenyl-1,3-diäthylsulfonhexan-3-on* (*Diäthylsulfonphenylbutylmethylketon*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (halbfeste M.), ferner *1-Phenyl-1,3-dibenzylsulfonhexan-5-on* (*Dibenzylsulfonphenylbutylmethylketon*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Nadeln, F. 265°, ll. in A., Chlf. u. Eg., wl. in W.), u. endlich *1-Phenyl-1,3-diphenylsulfonhexan-5-on* (*Diphenylsulfonphenylbutylmethylketon*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, Nadeln, F. 107—109°; ll. in A., Ä. und Chlf. — Cinnamylidenacetophenon lieferte in üblicher Weise folgende 3 Sulfone: *1,3-Äthyldisulfon-1,5-diphenylpentan-5-on* (*Diäthylsulfonphenylbutylphenylketon*), $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, schwerflüssiges Öl. — *1,3-Dibenzylsulfon-1,5-diphenylpentan-5-on* (*Dibenzylsulfonphenylbutylphenylketon*),

$C_6H_5 \cdot CH(SO_3 \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3 \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. — *1,3-Dithiophenyl-1,5-diphenylpentan-5-on* (*Dithiophenylphenylbutylphenylketon*), $C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Kristalle, F. 102°; ll. in A., Ä. u. Chlf. Die zuletzt erwähnte Verb. ergab bei der Oxydation keine einheitliche Substanz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 502—10. 20/2. [26/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Direkte Hydrierung des Anilins; Synthese von Cyklohexylamin und zwei anderen neuen Aminen.* Leitet man Anilindämpfe zusammen mit überschüssigem H über 190° h. Ni, so entsteht unter Absorption von H und Entw. von NH_3 ein Gemisch aus nahezu gleichen Teilen Cyklohexylamin, Dicyklohexylamin u. Cyklohexylanilin. *Cyklohexylamin*, $C_6H_{11}NH_2$, farblose Fl. von ammoniakalischem, betäubendem, an Conicin erinnerndem Geruch, Kp. 134° (korr.), D^0_0. 0,87, zieht an feuchter Luft energisch CO_2 an unter B. eines all. kristallinischen Carbonats. Das Cyklohexylamin ist eine energische Base; Chlorhydrat, Nadeln, F. 206°, ll. in W. und A., swl. in Ä. — *Dicyklohexylamin*, $C_{12}H_{23}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, farblose Fl. von etwas betäubendem Geruch, Kp_{20}. 145° (korr.), Kp. 250° unter geringer Zers. in H und Cyklohexylanilin, D^0_0. 0,936, erstarrt beim Abkühlen zu prismatischen Kristallen vom F. gegen 20°, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. Bläut Lakmus und rötet Phenolphtalein, fällt aus Silber- und Kupfersalzlagg. Silberoxyd, bezw. Cuprihydrat, bildet mit feuchter CO_2 ein kristallinisches, sich beim Trocknen an der Luft zers. Carbonat. Chlorhydrat, weiße Nadeln, ll. in W. und A., swl., in Ä. — *Cyklohexylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, etwas gelbliche Fl. von schwachem Geruch, Kp_{20}. 171°, Kp. 275° unter starker Zers. in H und Diphenylamin, D^0_0. 1,016, swl. in W., erstarrt beim Abkühlen zu Prismen oder rhombischen Blättchen, die bei 10° noch nicht schm. Chlorhydrat, feine, sich an der Luft erst grau, dann grün färbende Nadeln, ll. in W. und A., swl. in Ä. Das Cyklohexylanilin bläut Lakmus, bildet kein festes Carbonat. Seine Lsg. in konz. HCl färbt sich auf Zusatz eines Tropfens HNO_3 augenblicklich intensiv blau, welche Farbe zunächst in Violett umschlägt und später in Grün übergeht. Die Lsg. des Cyklohexylanilins in verd. H_2SO_4 (1 + 1) nimmt auf Zusatz eines Tropfens Chromsäurelsg. eine purpurrote, in Kastanienbraun übergehende, auf Zusatz eines Tropfens konz. HNO_3 eine rotbraune Färbung an. Eine konz. Jodsäurelösung erzeugt mit Cyklohexylanilin ein charakteristische, prächtige, ziemlich beständige Purpurfarbe, die in Dunkelviolett übergeht.

Wie zu erwarten war, liefert das Diphenylamin beim Überleiten über reduziertes Ni in Ggw. von überschüssigem H zwischen 190° u. 210° ein Gemisch von Cyklohexylanilin und Dicyklohexylamin neben gewissen Mengen von Bzl., Anilin und Cyklohexylamin. Bei 250° wird das Diphenylamin in NH_3 und Cyklohexan gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 457—60. [22/2.*].) DÜSTERBEHN.

A. Béhal, *Über ein Isomeres des Borneols, den Kampfolenalkohol und einige Kampfolenderivate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 179—85. 20/2. — C. **1904**. I. 725.) DÜSTERBEHN.

Giuseppe Oddo, *Zur Geschichte der Konstitutionsfrage des Kampfers.* Da einige kürzlich veröffentlichte Werke u. Originalabhandlungen die Kampferformel COLLIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1108; C. **92**. I. 778) als die ältere bezeichnen, hebt Vf. die Priorität seiner Formel (Gaz. chim. ital. **21**. II. 505: C. **92**. I. 530) hervor. Er ist der erste gewesen, der unter Berücksichtigung der innigen Beziehungen zwischen Kampfer u. Cymol die neue Vorstellung aufgebracht hat, daß die C_3H_7-Gruppe des Cymols im Kampfer statt als offene Seitenkette sich direkt an das Sechseck des Hexahydrobenzols gebunden vorfindet, um so einen zweiten Kern zu bilden. Er war der erste, der die Möglichkeit der Existenz von

zwei alicyklischen Kernen annahm, die untereinander anders als in o-Stellung verknüpft sind und der zeigte, wie man durch ihre Sprengung an verschiedenen Stellen die zahlreichen damals bekannten Derivate des Kampfers zu erklären in der Lage war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 511—14. 20/2. [18/1.] Cagliari. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

John C. Umney und **C. T. Bennett**, *Über südamerikanisches Orangenöl.* Vff. untersuchten ein aus Buenos Ayres verschifftes Öl, welches in seinen Eigenschaften (D. 0,887, optische Drehung: $+2^{\circ}$, Estergehalt: 36,5%, Gehalt an freien Alkoholen: 38,4%) mehr dem Petitsgrainsöl als dem Neroliöl vergleichbar, im Geruch aber weit besser als ersteres war. Die Resultate der fraktionierten Dest. werden in einigen Tabellen angegeben. Die Unters. einzelner Fraktionen ergab die Ggw. von *Pinen*, *Linalool*, *Geraniol* und *Geranylacetat*. (Pharmaceutical Journal [4] **18**. 217—18. 20/2.) HESSE.

Adolf Baeyer u. **Victor Villiger**, *Dibenzalaceton und Triphenylmethan.* Wie man allgemein annimmt, sind die Farbsalze der Rosanilingruppe Chlorhydrate von Chinonimiden, doch sind diese Imide selbst noch nicht bekannt (vergl. auch JENNINGS, S. 166), da die chemische Natur der „HOMOLKAschen Farbbase" noch unaufgeklärt ist. — Am Schlusse ihrer letzterschienenen Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2774; C. **1903**. II. 879) erwähnten die Vff. bereits ein O-freies Anhydrid des p-Aminotriphenylcarbinols (I.), welches jetzt als dimolekulares Imid des Diphenylchinomethans (II.) erkannt wurde. Die monomolekulare Form von II. war bisher nicht erhältlich; dagegen gelang es, das *N*-Phenylderivat (III.) derselben

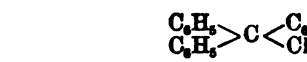
I. $(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\OH\end{matrix}$ II. $\left[(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NH\right]_2$ III. $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:N\cdot C_6H_5$

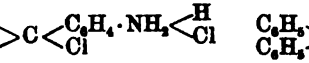
darzustellen. — Die Verb. II. bildet sich aus p-Aminobenzophenon und Phenylmagnesiumbromid, Behandeln des Prod. mit Pikrinsäure und Zerlegen des Pikrats mit Alkali. Auch alle übrigen wasserfreien Salze des Carbinols liefern mit Basen das Anhydrid. — Zur *Nomenklatur der Triphenylmethangruppe* schlagen die Vff., um die Gruppierung aller dieser Verbb. um einen gemeinsamen Mittelpunkt zu ermöglichen, vor, die den Carbinolen, $R_3C\cdot OH$, entsprechenden Triarylhalogenmethane, $R_3C\cdot X$, als *Triarylcarbinolchloride* u. analog auch die Umsetzungsprodd. mit Basen als *Carbinolanilide* u. s. w. zu bezeichnen. — Das p-Aminotriphenylcarbinol (I.) kann mit 1 Mol. HCl entweder das Ammoniumsalz IV. oder das um H_2O ärmere Salz V. bilden, in welchem das Halogen an Kohlenstoff gebunden ist. — Den ersteren Salztypus bezeichnen Vff. als „salzsaures Carbinol", den letzteren als „Carbinolchlorid". — Nach der Theorie der chinoiden Gruppen wird sich V. alsbald in das salzsaure Chinonimid, das „Farbsalz" VI., umlagern, während ROSEN-

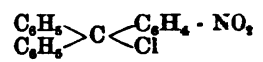
IV. $(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\\OH\end{matrix}$ V. $(C_6H_5)_2C<\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\Cl\end{matrix}$ VI. $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NH<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$

STIEHL bekanntlich annimmt, daſs bereits die unveränderten Carbinolchloride die eigentlichen Farbstoffe darstellen. Da jedoch die Gewinnung der wasserfreien Salze in beiden Formen in keinem Falle gelang, vielmehr stets nur die eine, und zwar die stark gefärbte Modifikation erhalten wurde, so glauben Vff., daſs die *Theorie der chinoiden Gruppen* richtig ist, und die Carbinolchloride nicht existieren. — Analog wie das Fuchsin noch 3 Mol. HCl aufzunehmen vermag, addiert das Farbsalz des p-Aminotriphenylcarbinols 1 Mol. HCl zu einem farblosen Dichlorid

(VII.), welches Vff. Carbinolchloridchlorhydrat nennen. Durch Abspaltung von HCl entsteht aus VII. zunächst das Farbsalz VI. u. dann das dimolekulare Imid II.

VII. 

VIII. 

IX. 

I. Derivate des p-Aminotriphenylcarbinols. Das aus p-Nitrobenzaldehyd, Bzl. und konz. H_2SO_4 nach BAEYER und LÖHR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1621) erhältliche Nitrotriphenylmethan ist schwer zu reinigen; es wurde deshalb direkt mit Sn + HCl unter Zusatz von A. reduziert. Das rohe *p-Aminotriphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, hinterläßt beim Destillieren im Vakuum (Kp_{12}. 248°) reichliche Mengen eines glasig erstarrenden Nebenproduktes; aus Benzol scheidet es sich in großen, bei 83,5° schmelzenden Kristallen ab, die an der Luft Kristallbenzol verlieren. — Das völlig reine, aus Alkohol umkristallisierte Acetylprodukt schmilzt bei 166—167°; von Chromsäure in 75—80° warmem Eisessig wird es zum p-Acetaminotriphenylcarbinol (Kristalle aus Xylol) oxydiert. — Bei 3-stdg. Kochen von 20 g Acetylverb. mit 1 l verd. H_2SO_4 (1 : 5) und 120 ccm A. bis zur Lsg. trat Verseifung zum *p-Aminotriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, ein, das, über das Chlorhydrat gereinigt, amorph blieb, während BAEYER u. LÖHR es in Kristallwarzen erhalten haben. — Das Chlorhydrat (IV.) scheidet sich in hellorangefarbigen Blättern ab, wenn man n. HCl mit einer Ä.-Lsg. des Carbinols überschichtet; entgegen der Angabe von BAEYER und LÖHR sind die Kristalle wasserfrei; im H-Strom erhitzt, geben sie bei 130° unter Dunkelfärbung langsam H_2O ab und verwandeln sich unter partieller Zers. bei 150° in einen roten Sirup, welcher größtenteils aus dem Farbsalz VI. bestehen dürfte. — Überschichtet man das Chlorhydrat mit wasserfreiem Ä. und leitet trocknes HCl-Gas ein, so l. es sich allmählich mit hellgelbroter Farbe, und schließlich scheiden sich weiße verfilzte Nadeln des *salzsauren p-Aminotriphenylcarbinolchlorids* (VII.) ab, die gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind und sich an der Luft bald röten; die rote Lsg. in A. setzt langsam farblose Nadeln ab, welche das Chlorhydrat des *p-Aminotriphenylcarbinoläthyläthers* sein dürften. Beim Erhitzen im H-Strom auf 100° verliert Verb. VII. 1 Mol. HCl und hinterläßt ein orangerotes Pulver, dessen Lsg. in Chlf. beim Verdunsten im Vakuum einen roten Sirup der Zus. $C_{19}H_{16}NCl$, also das Farbsalz VI., liefert. Durch Behandeln mit trocknem Pyridin geht letzteres, wie auch das Dichlorhydrat VII., in das dimolekulare Anhydro-p-aminotriphenylcarbinol (II.) über. — Das von den Vff. (l. c.) beschriebene Pikrat des p-Aminotriphenylcarbinols ist das Salz der Farbbase, $C_{19}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Man erhält es aus dem Carbinol und sd. alkoh. Pikrinsäure, sowie wenn man eine verd. Bzl.-Lsg. des Anhydrocarbinols mit benzolischer Pikrinsäure fällt. Die hochrote, in A. wl. Verb. geht bei der Behandlung mit trocknem Pyridin, sowie beim Schütteln mit NH_3 in Bzl. in das Anhydrocarbinol über. — Das pikrinsaure p-Aminotriphenylcarbinol fällt aus Bzl.-Lsgg. der Komponenten in orangefarbenen, in A. ll. Blättchen aus, die Kristallbenzol enthalten und mit Pyridin das Aminocarbinol zurückliefern. — Versetzt man eine Lsg. von salzsaurem p-Aminotriphenylcarbinol mit NH_4-Rhodanid oder verreibt das Anhydrocarbinol mit wss. Rhodanwasserstoffsäure, so bildet sich ein rotes Öl, wohl das wasserfreie *Rhodanid*. — Das *Chlorhydrat* (VIII.) des letzteren wird durch Zufügen von verd. HCl (1 : 1) zu einer Lsg. von salzsaurem p-Aminotriphenylcarbinol und NH_4-Rhodanid in 90%ig. A. gewonnen. Farblose, verfilzte Nadeln; weit beständiger als das Dichlorhydrat (VII.); liefert mit Pyridin das *dimolekulare Anhydro-p-aminotriphenylcarbinol* (II.), das man jedoch am besten durch Verreiben des oben erwähnten Pikrats mit Pyridin, Lösen des gelben Pyridinpikrats in W., Behandeln des entstandenen Nd. mit NH_3 u. Umkristallisieren aus Pyridin

darstellt. Flache Nadeln der Zus. $[C_{19}H_{15}N]_2 \cdot 3C_5H_5N$, denen sich kleine Mengen rhombischer Täfelchen (vielleicht eine höher polymerisiertes Prod. oder eine Verb. mit anderem Pyridingehalt) beimischen; zers. sich gegen 300°; wl.; liefert mit trocknen SS. die roten sauerstofffreien Farbsalze.

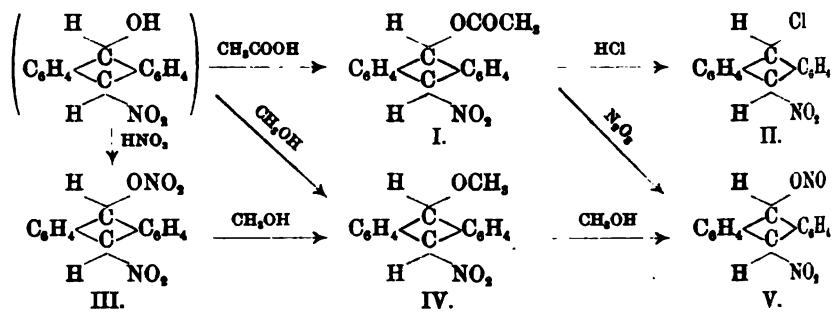
Die im folgenden beschriebenen Verbb. wurden in der Hoffnung dargestellt, daſs mit ihrer Hilfe die mit den Farbsalzen VI. isomeren *C*-Acyltriphenylmethanderivate (V.) erhältlich sein würden. Ein Ersatz des Hydroxyls im p-Nitrotriphenylcarbinol durch $\cdot SCN$ und $\cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ gelang zwar, doch lieferten die Prodd. bei der Reduktion lediglich p-Aminotriphenylcarbinolsalze. — Das *p-Nitrodiphenylmethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, läſst sich analog wie die o-Verb. (GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1303; C. **96**. I. 1274) aus 100 g p-Nitrobenzylchlorid, 400 g Bzl., 500 g CS_2, aber nur 100 g $AlCl_3$ bereiten; Kp_{11}. 202°. — Bei 2-stünd. Oxydation von 80 g KW-stoff in 800 g sd. Eg. mit 200 g 50%ig. wss. Chromsäure erhält man *p-Nitrobensophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, in guter Ausbeute; das aus Eg. umkristallisierte Keton liefert bei 1-stünd. Erwärmen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 140—150° *p-Nitrobensophenonchlorid*, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Rhombische Blätter aus Lg.; F. 56—57°; ll., auſser in k. Lg. — Als 100 g Chlorid mit 500 g Bzl. und 60 g $AlCl_3$ 3—4 Stdn. gekocht, das abgeschiedene schwarze Öl mit Eis + HCl zers., das Prod. in Bzl. aufgenommen und der Rückstand der Bzl.-Lsg. mit Lg. extrahiert wurde, kristallisierte *p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid* (IX.) in glänzenden Prismen aus. F. 92—93°; ll., auſser in k. Lg.; ging beim Erwärmen mit verd. NaOH in *p-Nitrotriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, über. Kurze Prismen aus hochsd. Lg.; F. 97—98°; wl. in Lg., sonst ll. — Das von BAEYER u. TSCHACHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1623) durch Oxydation von p-Nitrotriphenylmethan bereitete u. für das Carbinol gehaltene Prod. war im wesentlichen p-Nitrobenzophenon. — Schon durch gelinde Reduktionsmittel, z. B. Sn + Eg., läſst sich das Nitroderivat in *p-Aminotriphenylcarbinol* umwandeln. — Beim Zufügen einer Lsg. von 12 g NH_4-Rhodanid in 60 g A. zu einer Lsg. von 6 g p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid in 12 g Bzl. scheidet sich sofort NH_4Cl ab, und W. fällt *p-Nitrotriphenylcarbinolrhodanid*, $(C_6H_5)_2C(SCN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln aus A.; F. 114—115°; wl. in k. A., Lg.; zll. in Eg., sonst ll.; wird von Sn + Eg. zu p-Aminotriphenylcarbinol reduziert. — *p-Nitrotriphenylmethylphenylsulfon*, $(C_6H_5)_2C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, wurde durch Erwärmen von p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid mit benzolsulfinsaurem Na bereitet. Rhombische Blätter aus Eg.; F. 167—168°; ll. in Bzl., Chlf., schwerer in Ä., A., Eg.; die Reduktion mit Sn + Eg. führte ebenfalls zum p-Aminotriphenylcarbinol.

II. p-Phenylaminotriphenylcarbinol (Anilidotriphenylcarbinol) u. das Anhydrid desselben. Durch Zufügen von Anilin zu einer Bzl.-Lsg. des *Diphenyl-p-anisylcarbinolchlorids*, $(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2789; C. **1903**. II. 879) und Fällen mit Soda erhält man das *Diphenyl-p-anisylcarbinolanilid*, $(C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; warzenförmig verwachsene Täfelchen aus Ä.; F. 138—139°; wl. in A., Lg., leichter in Ä.; wird von Mineralsäuren unter Rückbildung von Diphenyl-p-anisylcarbinol gespalten, während Eg. und andere organische SS. unter Abspaltung von Methylalkohol das *7,7-Diphenylchinomethan-4-phenylimid* (III.) erzeugen.

Zur Darst. des letzteren erwärmt man am besten 1 Mol.-Gewicht Anilid mit $^1/_2$ Mol. Benzoesäure und etwas Bzl. 20 Stdn. und reinigt das Rohprod. über das Pikrat und Sulfat. Rote, zu Warzen vereinigte, schiefwinklige Prismen aus Ä.; F. (unscharf) 133—138°; in indifferenten Solvenzien mit braunroter Farbe l., und zwar ll. in Bzl., Chlf., schwerer in Ä., Lg.; Lsg. in Eg. rubinrot; mit Anilin entsteht ein farbloses Additionsprodd.; wird von Zinkstaub + Eg. leicht reduziert; mit Bisulfit bildet sich ein ebenfalls farbloses sulfosaures Salz (Nadeln aus verd. A.; die

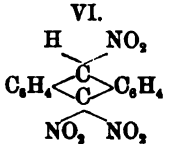
sich in wss. Lsg. allmählich violett färben). — Pikrat, $C_{31}H_{22}O_7N_4 + {}^1/_2C_6H_6$. Schwarzviolette, flache Nadeln. — Sulfat. Schwarze Nadeln. — In verd., mit Ä. gesättigter HCl l. sich das Phenylimid wie auch das Anilinotriphenylcarbinol mit blutroter Farbe; beim Verdunsten des Ä. hinterbleibt das (mit etwas Dichlorhydrat verunreinigte) Chlorhydrat, $C_{25}H_{20}NCl$, als Öl, welches beim Impfen mit kristallisiertem Salz leicht erstarrt. Dunkle, in ätherfreier HCl swl. Blättchen, die, im H-Strom auf 90° erwärmt, Kristallwasser und auch etwas HCl verlieren. — Durch Schütteln seiner Ä.-Lsg. mit äußerst verd. HCl geht das Phenylimid in *p-Anilidotriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$, über, während die gleiche Umwandlung durch Erhitzen nicht gelingt, da sich das Material bis 100° nicht verändert, oberhalb dieser Temperatur aber sich tiefergreifend zers. Das Carbinol hinterblieb aus Ä. als farbloser Sirup, der mit SS. die dunklen Phenylimidsalze zurückliefert. — Die methylalkoh. Lsg. der Verb. III. entfärbt sich innerhalb einiger Stunden unter B. von *p-Anilidotriphenylcarbinolmethyläther*, $(C_6H_5)_2C(OCH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$: Tafeln aus Holzgeist; F. 127°; ll. in Bzl., Chlf.; all. in Ä.; wird von SS., auch Eg., zu Salzen des Phenylimids verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 597—612. 20/2. [8/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Jakob Meisenheimer u. **Edmund Connerade**, *Zur Nitrierung des Anthracens*. 1. Versetzt man eine Suspension von Anthracen in Eg. mit der einem Mol.-Gew. entsprechenden Menge HNO_3, so fällt nach Zusatz von H_2O Dihydronitroanthranylacetat (I.), wahrscheinlich unter intermediärer B. von Dihydronitroanthranol. Fügt man zu der Nitrierungslsg. konz. HCl oder nitrose Dämpfe, so entstehen Dihydronitroanthranylchlorid (II.), bezw. Dihydronitroanthranylnitrit (V.), während der Salpetersäureester des Dihydronitroanthranols (III.) durch Schütteln einer Suspension von Anthracen in Chlf. mit konz. HNO_3 gebildet wird. Da von diesen Reaktionsprodd. des hypothetischen Dihydronitroanthranols, zu denen noch PERKINS Dihydronitroanthranoläther (PERKIN u. MACKENZIE, J. Chem. Soc. London **59**. 634; **61**. 865; C. **91**. II. 539; **93**. II. 976) gehört, die Formel des Dihydronitroanthranolmethyläthers festgestellt ist, so lassen sich Konstitution u. gegenseitige Beziehungen durch folgendes Schema wiedergeben:

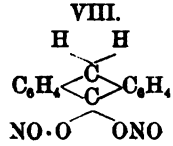


Verwendet man zur Nitrierung des Anthracens mehr als ein Mol. HNO_3, so bilden sich hauptsächlich alkalil. Nitroanthron (XV.) und alkaliunl. Dihydrotrinitroanthracen (VI.), deren Konstitution bewiesen wurde. — Das bisher nur durch Spaltung der primären Nitrierungsprodd. des Anthracens mittels NaOH erhaltene Nitroanthracen ließ sich auch durch direkte Nitrierung bei Ggw. von Essigsäureanhydrid darstellen. Reduziert man es mit Sn und Eg. in der Kälte, so bildet sich Mesoanthramin, während bei der Siedetemperatur des Eg. Anthranol entsteht. Die Beobachtung von LIEBERMANN und LINDEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1584,

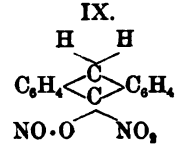
daſs das irrtümlicherweise als „Nitrosoanthron“ bezeichnete Nitroanthracen (vgl. LIEBIGs Ann. **323**. 205; C. **1902**. II. 800) durch Reduktion mit Sn und Eisessig quantitativ in „*Nitrosohydranthron*“ übergeführt werde, bedarf somit der Berichtigung. — Das bei direkter Nitrierung des Anthracens auftretende Nebenprod. erwies sich als Dinitroanthracen und war identisch mit dem von LIEBERMANN und LANDSHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 467) und PERKIN (l. c.) dargestellten sogen. „*Nitronitrosoanthron*“.

VI. 

VII.

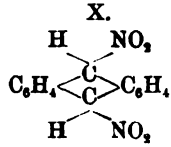
VIII. 

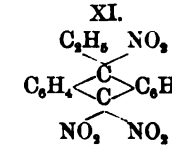
oder

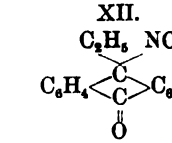
IX. 

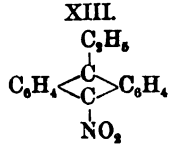
2. LIEBERMANN und LANDSHOFF (l. c.) haben als Hauptprod. der Einw. von HNO_2 auf Anthracen das *Hydroanthracennitrit* beschrieben und dafür die Formeln VIII. oder IX. in Vorschlag gebracht. Vff. haben diesen Vers. wiederholt und dabei konstatiert, daſs das Reaktionsprod. im wesentlichen aus einem Gemisch von Dihydronitroanthracen und Nitroanthron besteht und ein Körper von der Zus. des Hydroanthracennitrits nicht existiert.

3. Bei Einw. von nitrosen Dämpfen auf Anthracen haben LIEBERMANN und LINDEMANN (l. c.) neben Anthrachinon das „Salpetersäure- und das Untersalpetersäureanthracen“ isoliert. Alle Verss., das *Salpetersäureanthracen*, welches mit dem bereits erwähnten Dihydronitroanthranol identisch sein müſste, zu isolieren, verliefen negativ und führten nur zur Auffindung fast aller oben geschilderten Rkk. des Anthracens. Vff. haben diesen Irrtum vor LIEBERMANN und LINDEMANN zu erklären versucht (vgl. Original). — Bezüglich der Konstitution des *Untersalpetersäureanthracens* teilen Vff. die Ansicht der oben genannten Autoren nicht, da die von letzteren angenommene Formel III. bereits für Dihydronitroanthranylnitrat bewiesen ist. Sie geben dieser Verb. die Konstitution X.

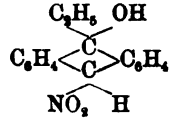
X. 

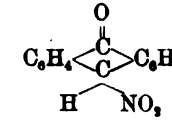
XI. 

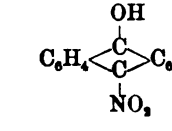
XII. 

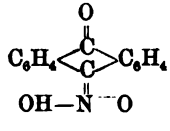
XIII. 

4. Vff. haben ferner die von LIEBERMANN und LANDSHOFF (l. c.) bei Nitrierung des Dihydroäthylanthracens mittels überschüssiger HNO_3 erhaltenen Körper — Dihydrotrinitroäthylanthracen und Nitroäthylanthron — untersucht und für dieselben Konstitution XI. und XII. festgestellt. Die Formel des beim Überhitzen des Dihydrotrinitroäthylanthracens mit A. neben NO_2 entstehenden sog. „*Nitrosoäthylanthrons*“ ist in die eines Nitroäthylanthracens (XIII.) umzuändern. Neben diesen beiden von LIEBERMANN und LANDSHOFF beobachteten Nitrierungsprodd. lieſs sich noch unter gewissen Bedingungen Dihydronitroäthylanthranol (XIV.) isolieren, dessen Konstitution ebenfalls bewiesen wurde.

XIV. 

XV. 

XVI. 

XVII. 

5. Die Ansicht PERKINs (l. c.), daſs es sich bei den 2 Modifikationen des Nitro-

anthrons um eine Isomerie im Sinne der Formeln XV. (Nitroanthron) und XVI. (Nitroanthrol) handelt, ist nicht zutreffend. Die Verb. kann aber doch in zwei isomeren Formen auftreten. Die eine ist die bei 148° schmelzende, farblose Substanz; die andere bilden die rotgelben Flocken von LIEBERMANN und LANDSHOFF (l. c.), bezw. die gleichgefärbte Fällung, die A. G. PERKIN und MACKENZIE (l. c.) beim Ansäuern mit HCl erhielten. Die Rotfärbung ist nicht einer Verunreinigung zuzuschreiben, auch ist die Verb. nicht so zersetzlich, wie LIEBERMANN u. LANDSHOFF annehmen. Die hier beobachteten Erscheinungen haben grofse Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Phenylisonitromethankaliums (vgl. HANTZSCH und SCHULTZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 699; C. **96**. I. 958). Auch dieses gibt beim Ansäuern je nach der Natur der angewandten S. (H_2SO_4 oder CH_3COOH) zwei verschiedene Verbb. Von den drei für die isomeren Formen des Nitroanthrons in Betracht kommenden Formeln [Nitroanthranol (XVI.), Nitroanthron (XV.) und Isonitroanthron (XVII.)] geben Vff. der farblosen Verb. die Struktur des Nitroanthrons (XV.) und der roten Verb. die eines Isonitroanthrons (XVII.). Würde dem farblosen Nitroanthron die Nitroanthranolformel XVI. zukommen, so müfste es wie diesem Typus analoge Verbb. (Nitroanthracen, Dinitroanthracen etc.) gelb sein.

Experimenteller Teil. 1. Einw. von Salpetersäure auf Anthracen. Läfst man zu einer Suspension von Anthracen in Eg. die einem Mol.-Gew. entsprechende Menge konz. HNO_3 unter Kühlung (Temperatur 30—35°) zufliefsen, gieſst das Reaktionsprod. in k. H_2O und nimmt die abgeschiedene M. in Ä. auf, so scheidet sich *Dihydronitroanthranylacetat* (I.) aus; farblose Prismen, F. 120° unter Gasentw. und Zers.; sll. in Eg., Bzl. und Chlf., wl. in Ä., k. A. und Methylalkohol. — Versetzt man die Eg.-Lsg. mit konz. HCl, so bildet sich *Dihydronitroanthranylchlorid* (II., farblose Nadeln, F. 163°); leitet man in die Lsg. nitrose Dämpfe bei Ggw. von HNO_3, so entsteht *Dihydronitroanthranylnitrit* (V.), farblose Nadeln, F. ca. 125° unter lebhafter Zers., in allen Lösungsmitteln in der Kälte swl., in der Wärme Zers. Aus sd. Bzl.-Lsg. kristallisiert Nitroanthron (Prismen, F. 135—136°, l. in Alkalien mit blutroter Farbe), aus sd. Methylalkohol *Dihydronitroanthranolmethyläther* (F. 180°). — Fügt man zu der Lsg. von Dihydronitroanthranylacetat in Essigsäureanhydrid einige Tropfen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid mit konz. H_2SO_4 oder erwärmt die Substanz mit NaOH, so entsteht Nitroanthracen. — Setzt man einer Suspension von Anthracen in Chlf. unter Schütteln und Kühlen allmählich konz. HNO_3 hinzu, so resultiert das sehr leicht zersetzliche *Dihydronitroanthranylnitrat* (III.), F. 78—79° unter lebhafter Zers., analoge Veränderungen wie das Nitrit bei Einw. sd. AA. oder h. wss. NaOH. — Leitet man in eine Lsg. von Nitroanthracen in Chlf. unter Kühlung Stickstoffdioxyd, so scheidet sich *Dihydrotrinitroanthracen* (VI.) aus; farblose Prismen, F. 139—140° (Zers.); ll. in Bzl. und Chlf., wl. in Ä., A., Methylalkohol und CS_2; durch wss. NaOH wird es in Dinitroanthracen und HNO_2 gespalten.

Läfst man überschüssige HNO_3 auf eine Eg.-Suspension des Anthracens unter Kühlung einwirken und schüttelt das abfiltrierte Reaktionsprod. mit Chlf., so hinterbleiben Dinitroanthracen neben etwas Anthrachinon, während Dihydrotrinitroanthracen und Nitroanthron in Lsg. gehen und mittels Gasolin, bezw. Essigsäure getrennt werden. — Sättigt man eine Suspension von Dihydronitroanthranolmethyläther in Chlf. mit nitrosen Dämpfen, so resultieren ebenfalls Dihydrotrinitroanthracen und Nitroanthron. — Wird zu einer Suspension von Anthracen in Eg. ein Gemisch von konz. HNO_3, Essigsäureanhydrid und Eg. zugegeben (Temperatur 15—20°) und das nach 24 Stdn. abgesaugte Reaktionsprod. mit A. gekocht, so hinterbleibt Dinitroanthracen (gelbe Nadeln), während aus dem Filtrat *Nitroanthracen* kristallisierte; gelbe Nadeln, F. 145—146°; im Vakuum über 300° unzers. destillierbar. — Die Reduktion des Nitroanthracens in Eg.-Lsg.

mittels Zinnchlorür und HCl führt nach Zers. des entstandenen Zinndoppelsalzes mit NH_3 zu *9-Aminoanthracen* (*Mesoanthramin*), braune Kristalle, F. 145—150°; Acetylmesoanthramin F. 273—274°. Andere Reduktionsverss., eventuell das „Nitrosohydranthron" darzustellen, ergaben stets Mesoanthramin, in der Hitze Anthranol. — *Dinitroanthracen* (VII.) läßt sich vorteilhaft aus Dihydrotrinitroanthracen durch Digerieren mittels verd. NaOH bereiten (gelbe Kristalle aus Xylol, F. 294°) u. gab bei der Reduktion kein 9,10-Diaminoanthracen. Kocht man es mit methylalkoh. Kali und versetzt die wss. Lsg. mit unterbromigsaurem Natrium, so entsteht *Bromnitroanthrondimethylacetal* (F. 139°). — 2. Bezüglich der genau nach dem Verf. von LIEBERMANN u. LANDSHOFF angestellten Verss. mit Dihydroanthracen und HNO_3 sei auf den theoretischen Teil verwiesen.

3. Vff. empfehlen zur Darst. des zuerst von LIEBERMANN und LINDEMANN erhaltenen *Dihydrodinitroanthracens* (X.) flüssiges NO_2 zu in Chlf. aufgeschlämmtem Anthracen zuzufügen; F. 194°, mit NaOH Gelbfärbung unter B. von Nitroanthracen. — 4. Gibt man zu einer auf 0° gekühlten Suspension von Dihydroäthylanthracen in Eg. unter Schütteln langsam konz. HNO_3, läßt 24 Stdn. in Eis stehen und schüttelt die ausgeschiedene Kristallmasse mit lauwarmem Bzl., so geht Dihydrotrinitroäthylanthracen (XI.) in Lsg., während *Dihydronitroäthylanthranol* (XIV.) hinterbleibt; farblose Prismen, F. 166° (Zers.), wl. in allen Lösungsmitteln, leichter in der Wärme; ll. in alkoh. Alkalien. Trägt man in die alkal. Lsg. des Dihydronitroäthylanthranols mit Eis gekühlte konz. HCl, so resultiert *Nitroäthylanthracen* (XIII.), gelbe, tafelförmige Prismen (aus A. oder Eg.), F. 135°; sll. in Bzl. und Chlf., wl. in k. Eg., A. und Methylalkohol. Diese Verb. entsteht auch durch Zusatz von konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. von Dihydronitroäthylanthranol in Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen von Dihydrotrinitroäthylanthracen mit A. im Einschmelzrohr auf 140°. — Versetzt man eine alkoh. Lsg. des Nitroäthylanthracens mit NH_4Cl-Lsg. und Zn-Staub, so bildet sich das leicht zersetzliche *Aminoäthylanthracen* (gelbgrüne Nadeln). Acetylaminoäthylanthracen, gelbliche Nadeln (aus A., dessen Lsg. blau fluoresziert), F. 259—260°. — Die vom Dihydronitroäthylanthranol abfiltrierte Benzollsg. (siehe oben) wird mit Gasolin gefällt, die Kristalle in sd. Methylalkohol gelöst, mit wenig NaOH versetzt und mit W. verdünnt. Es fällt *Dihydrotrinitroäthylanthracen* (XI.), das quantitativ aus Nitroäthylanthracen in Chloroformlsg. mittels NO_2 erhalten werden kann; farblose Prismen (aus Bzl.-Lsg. mittels Methylalkohol), F. 136° (Zers.); sll. in Chlf. und Bzl., wl. in k. AA., wenig empfindlich gegen Alkalien. — *Nitroäthylanthron* (XII.) kann aus der Nitrierungsmutterlauge nach dem Verf. von LIEBERMANN und LANDSHOFF isoliert werden. Farblose, ll. Kristalle, F. 102°.

5. Zur Darst. des *Nitroanthrons* (XV.) eignet sich am besten das etwas modifizierte Verf. von PERKIN und MACKENZIE, indem man Anthracen allmählich in ein Gemisch von konz. HNO_3 und Isobutylalkohol einträgt, unter Kühlung stehen läßt, die abgeschiedenen Kristalle mit h. Sodalsg. digeriert, den ungelöst gebliebenen Isobutyläther abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure fällt. Außer Dihydronitroanthranolisobutyläther erhält man das aus CS_2 umzukristallisierende Nitroanthron, das sich nicht acetylieren ließ. Ebensowenig gelangen Verss., mit Phosphorpentachlorid ein Cl-Atom einzuführen. — Wird eine Lsg. von Nitroanthron in NaOH mit H_2SO_4 angesäuert, der rote, flockige Nd. in Ä. aufgenommen und die Ä.-Lsg. mit Gasolin (Kp. 40—50°) versetzt, so scheidet sich *Isonitroanthron* (XVII.) aus; scharlachrote Nadeln von unscharfem F., ll. in Ä., Bzl. und Chlf. mit gelber Farbe; in Berührung mit W. oder SS. geht die Verb. in die isomere Form über. — Na-Salz, rote Blättchen, sehr zersetzlich; sll. in W. und Methylalkohol, unl. in Ä. — Ag-Salz, orangeroter Nd., sehr unbeständig. — Versetzt man eine Lsg. von Nitroanthron in NaOH unter Eiskühlung mit Br, so resultiert *Bromnitroanthron*,

farblose Kristalle, sehr leicht zersetzlich, in den üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

Vff. haben vergeblich versucht, durch Reduktion von Nitroanthranolmethyläther zu dem noch unbekannten Aminoanthranolmethyläther zu gelangen, dabei aber einen sehr zersetzlichen Körper erhalten, der alle Eigenschaften des zu erwartenden Amins besitzt und von Mesoanthramin durch seine Löslichkeit in HCl verschieden ist. Reduziert man mit Zinnchlorür und Eg., so entsteht nur Anthranol. — Säuert man die durch Kochen von rohem Nitroanthranolmethyläther mit methylalkoh. Kali gewonnene Lsg. nicht mit H_2SO_4 wie früher (vgl. LIEBIGs Ann. **323**. 239; C. **1902**. II. 800), sondern mit Essigsäure an, so unterbleibt die Abspaltung von Methylalkohol und man erhält die zu dem Salz gehörige (Pseudo-)Säure, das *Nitroanthrondimethylacetal*, farblose Nadeln, F. 135° (Zers.); all. in CS_2, wl. in k. Bzl., Chlf., A. und Methylalkohol, leicht in der Wärme; beim Kochen mit Lösungsmitteln Zers. Das irrtümlicherweise früher (cf. MEISENHEIMER, LIEBIGs Ann. **323**. 240) als Nitroanthron aufgefaßte alkalil. Acetal entsteht auch durch Fällung einer verd. wss. Lsg. des Salzes mit H_2SO_4 und ist von dem dabei als Hauptprod. auftretenden alkaliunl. Nitroanthranolmethyläther mittels w. NaOH leicht zu trennen. (LIEBIGs Ann. **330**. 133—84. 8/1. 1904. [19/10. 1903.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtsch. Hochschule.) VOLLAND.

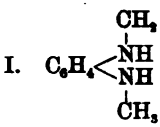
C. Liebermann und **B. Pleus**, *Zur Geschichte der Anthrachinon-α-monosulfosäure.* Durch die Veröffentlichungen von ILJINSKY (vgl. S. 290), ROBERT E. SCHMIDT (S. 665) und DÜNSCHMANN (S. 667) veranlaßt, weisen Vff. nach, daß schon von LIEBERMANN und BISCHOF (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 47; C. **80**. 133) kleine Mengen der 1-Sulfosäure in der technischen Anthrachinonmonosulfosäure beobachtet worden sind, die mit der von LIEBERMANN u. v. RATH (Ber. Deutsch. chem. Ges. **8**. 246) aus Anthracen über die Anthracensulfosäure dargestellten Anthracencarbonsäure identisch waren. Der Beweis, daß die von LIEBERMANN und BISCHOF als Nebenprod. gewonnene barytl. S. von der Anwesenheit von Anthrachinon-1-sulfosäure in der damaligen Handelssäure herrührte, war leicht zu erbringen. Reine Anthrachinon-α-sulfosäure wurde in der von LIEBERMANN u. BOLLERT angegebenen Weise (vgl. LIEBIGs Ann. **212**. 57; C. **82**. 499) zu anthracensulfosaurem Natrium reduziert u. dieses schneeweiße, in W. zl. Salz destilliert. Verseift man nun das resultierende Rohnitril mittels alkoh. KOH, so fällt auf HCl-Zusatz die barytl. Anthracencarbonsäure, gelbe Prismen, F. 245°, ll. in A. und Essigäther. Diese Anthracencarbonsäure aus anthrachinon-α-sulfosaurem Natrium ist somit mit der S. von LIEBERMANN und v. RATH und der Nebensäure von LIEBERMANN und BISCHOF identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 646—49. 20/2. [8/2.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) VOLLAND.

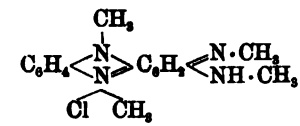
J. Hetper u. **L. Marchlewski**, *Untersuchungen über den Blutfarbstoff.* (*Erste vorläufige Mitteilung.*) Auf Grund einer Reihe von Verss. mit wechselnden Ergebnissen gelangen die Vff. zu der Ansicht, daß nach MÖRNERs Methode dargestelltes Hämin ein Gemisch verschiedener Ätherifikationsstufen des Acethämins und des letzteren selbst ist. Vermutlich ist Acethämin das erste gefärbte Spaltungsprod. des Hämoglobins. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 38—41. 20/2. [3/1.] Krakau.) NEUBERG.

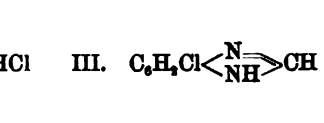
Charles Moureu u. **Maurice Brachin**, *Über die Ketone mit Acetylenfunktion. Neue Methode zur Synthese der Pyrazole.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 170—76. 20/2. — C. **1903**. II. 122.) DÜSTERBEHN.

Otto Fischer, *Über Benzimidazole und Oxydationsprodukte von Orthodiaminen.* Wie bekannt (vgl. O. FISCHER u. HESS, S. 177) lassen sich *N,N'*-Dialkyl-o-phenylen-

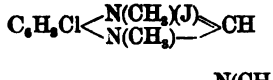
diamine meist mit guter Ausbeute aus *N,N'*-Dialkylbenzimidazolon durch alkal. Spaltung gewinnen; in einigen Fällen, wie bei der Darst. des *N-Methyl-N'-phenyl-o-phenylendiamins*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, ersetzt man hierbei die wss. KOH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4205; C. **1902**. I. 261) vorteilhaft durch alkoh. Lauge. — Bei der Oxydation des *symm. Dimethyl-o-phenylendiamins* (I.) mit $FeCl_3$ bildet sich ein *Azoniumchlorid*, $C_{16}H_{20}N_4Cl_2$. Grünschillernde Blättchen mit $2H_2O$ aus verd. A., die bei 130° neben dem Kristallw. auch HCl verlieren. — Nitrat, $C_{16}H_{20}O_6N_6$ (bei 120° getr.). Grüne Prismen aus W. oder verd. A.; etwas schwerer l. als das Chlorid. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{16}H_{19}N_4HgCl_3$. In A. wl. Nadeln. — Konz. Alkali fällt aus den Salzen die freie Base als leicht zers., braungelbe Masse aus. — Das Chlorhydrat wird in wss. Lsg. von Zinkstaub zu einer grünen, sich an der Luft wieder rötenden Substanz reduziert, während bei energischer Einw. von Sn + HCl Entfärbung der Lsg., Abspaltung von Methylamin und B. einer *Base*, $C_{15}H_{19}N_3$, erfolgt. Gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindliche Kristallwarzen; F. 118°; ll. in W. u. A., wl. in Lg.; beim Reiben leuchten die Kristalle (Triboluminiszenz); die salzsaure Lsg. wird von $FeCl_3$, H_2PtCl_6 und verd. HNO_3 unter Oxydation grün gefärbt. — Für das rote Chlorhydrat ist Formel II. eines *N-Tetramethyldiaminophenazoniumchlorids* am wahrscheinlichsten; die Base $C_{15}H_{19}N_3$ könnte dann ein *N-Trimethylphenyltriaminobenzol* sein.

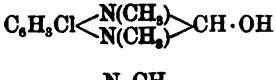
I. 

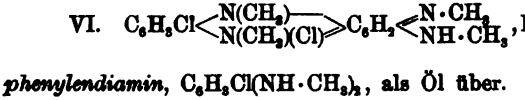
II. 

III. 

Das aus m-Nitro-p-chloracetanilid erhältliche *4-Chlor-o-phenylendiamin*, $Cl \cdot C_6H_3(NH_2)_2^{1,2}$, schm. völlig rein bei 76°. — Durch mehrstünd. Kochen mit 2 Tln. konz. Ameisensäure geht es in *Chlorbenzimidazol* (III.) über. Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 125°; wasserhaltige, bereits bei etwa 85° schm. Nadeln aus h. W. — Pt-Salz, $C_{14}H_{12}N_2PtCl_6$. Orangegelbe Prismen aus verd. HCl. — Au-Salz. Goldgelbe Nadeln. — Durch Erhitzen mit $CH_3J + CH_3 \cdot OH$ auf 120—130° geht Verb. III. in das *N,N'-Dimethylchlorbenzimidazoljodid* (IV.) über; Tafeln aus verd. A. — K. NaOH wandelt dieses Salz in das *N,N'-Dimethylchlorbenzimidazolol* (V.) um; flache Prismen aus verd. Holzgeist, die an feuchter Luft violettrot werden, F. 106°; sll. in A., Ä., Bzl., Pyridin, etwas schwerer in Lg. und W. — Kocht man IV. oder V. mit NaOH und leitet überhitzten Dampf ein, so geht *4-Chlor-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_3Cl(NH \cdot CH_3)_2$, als Öl über. Konzentrisch gruppierte Prismen oder lange Säulen aus Lg.; F. 61°; zll. in W. — Bei der Oxydation dieser Base mit $FeCl_3$ bildet sich unter Elimination von einem Chloratom das *Chlor-N-tetramethyldiaminophenazoniumchloridchlorhydrat* (VI.). Bronzeglänzende Blättchen mit $2H_2O$ aus verd. A., die bei 100° nur einen Teil des Kristallw. abgeben, sich aber bei 120° bereits etwas zers.; in W. und A. mit schön roter Farbe l. — Pt-Salz, $C_{16}H_{19}N_4Cl_7Pt + H_2O$. Grünmetallisch glänzende Prismen. — Bromid, $C_{16}H_{19}N_4ClBr_2 + H_2O$. Grüne Nadeln. — Pikrat, $C_{16}H_{17}N_4Cl \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Dunkle, metallglänzende meist gekrümmte Nadeln aus verd. A. — Die den Salzen entsprechende freie Azoniumbase stellt leicht zers. orange Flocken dar. — Die Neigung zur B. symm. Azine ist bei den substituierten Arylendiaminen so groß, daß, wie z. B. beim 4-Chlor-o-phenylendiamin (ULLMANN, MAUTHNER, S. 293) und dessen *N,N'*-Dimethylderivat,

IV. 

V. 

VI. 

bei der Oxydation ein Halogenatom eliminiert wird. Haftet der Substituent jedoch fester im Benzolkern, wie dies z. B. beim 4-Nitro-o-phenylendiamin der Fall ist, so entsteht bei der Oxydation gar kein Azin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 552 bis 558. 20/2. [3/2.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Rudolf Andreasch u. **Arthur Zipser**, *Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte.* (II. Mitteilung.) (Vgl. Monatshefte f. Chemie **24**. 499; C. **1903**. II. 836). Zur Darst. dieser Kondensationsprodd. wurden Aldehyd u. betreffende Rhodaninsäure im äquimolekularen Verhältnisse mit Eg. übergossen (Zusatz von essigsaurem Natrium ist überflüssig) u. kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Phenylrhodaninsäure kondensiert sich mit m-Nitrobenzaldehyd zu *β-m-Nitrobensyliden-v-phenylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbe Platten, F. 240°, zll. in Aceton, l. in h. A. und Ä., wl. in Eg. — *β-m-Nitrobensyliden-v-allylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_3H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, wurde nach dem früher (l. c.) angegebenen Kondensationsverf. mittels NaOH gewonnen; gelbe Platten, F. 145°, wl. in A., zll. in Aceton, Ä. und Eg. — *β-p-Nitrobensyliden-v-phenylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbe Nadeln aus A., die sich bei 240° zu schwärzen beginnen, swl. in Aceton und h. A. — *β-p-Nitrobensyliden-v-allylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_3H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; goldgelbe Schuppen, F. 153°, l. in h. Aceton und Eg., wl. in A., swl. in Ä. — Vanillin kondensiert sich mit Phenylrhodaninsäure zu *β-p-Oxy-m-methoxylbensyliden-v-phenylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3$; gelbe Nadeln, F. 193°; l. in den oben genannten Lösungsmitteln. — *β-p-Oxy-m-methoxylbensyliden-v-allylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_3H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3$; orangegelbe Nadeln aus A., F. 146°, zll. in Aceton, Ä. und Eg., wl. in A. — *β-o-Oxybensylidenphenylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, wird am besten ohne Zusatz von Natriumacetat durch Kondensation von Phenylrhodaninsäure mit Salicylaldehyd in Eisessiglsg. erhalten; chromgelbe Nadeln aus A., F. 172°, ll. in h. A., Aceton und Eg., wl. in Ä. Alkalien lösen die Verb. mit roter Farbe, die auf Zusatz von S. wieder in Gelb übergeht (als Indikator zu benutzen); Wolle und Seide werden lebhaft gelb gefärbt. — Setzt man bei dieser Rk. wasserfreies Natriumacetat zu, so bildet sich meist die nicht näher untersuchte *Acetyloxybensylidenphenylrhodaninsäure*, $C_{18}H_{12}O_3NS_2$, weiße Nadeln aus A., F. 202°.

Wie bereits früher (l. c.) erwähnt, entsteht beim Kochen von Phenylrhodaninsäure mit Alkalien oder Barytw. nach dem Ansäuern mit HCl unter H_2S-Entw. eine Verb., die sich nach neueren Unterss. als *s-Diphenylthioharnstoff* erwies; farblose Blätter aus A., F. 151°. Gleichzeitig bildet sich Thioglykolsäure, so daß der Zerfall der Phenylrhodaninsäure unter dem hydrolysierenden Einfluß der Basen durch die Gleichung:

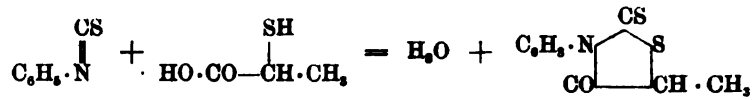
$$2C_9H_7ONS_2 + 4H_2O = 2C_2H_4SO_2 + SO_2 + CO_2 + CS(NHC_6H_5)_2$$

wiederzugeben ist. — Methylsenföl und Thioglykolsäure vereinigen sich beim Kochen in wss.-alkoh. Lsg. zu *v-Methylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2}$; Nadeln oder Platten (aus viel sd. W. oder A.), F. 72°; zll. in A., Ä., Aceton und Eg., hat neutrale Eigenschaften und ist mit der von BERLINERBLAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 125) aus α-Brompropionsäure und Rhodanammonium dargestellten α-Rhodaninpropionsäure isomer. Methylrhodaninsäure gibt, wie die anderen Rhodaninsäuren, mit aromatischen Aldehyden leicht Kondensationsprodd.: *β-Ben-*

zyliden-v-methylrhodaninsäure, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_5$; schwefelgelbe Nadeln aus A., F. 169°; zl. in Aceton, Eg. u. A., wl. in Ä. — Aus Methylrhodaninsäure und Anisaldehyd entsteht *β-p-Methoxylbenzyliden-v-methylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; goldgelbe Nadeln, F. 181°, zll. in Aceton, l. in w. A. und Eg., wl. in Ä. — Methylrhodaninsäure u. m-Nitrobenzaldehyd geben *β-m-Nitrobenzyliden-v-methylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; grünlichgelbe Nadeln aus A., F. 233°, ll. in den warmen üblichen Lösungsmitteln. — *β-p-Nitrobenzyliden-v-methylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; orangegelbe Schüppchen, ll. in h. A., Aceton und Eg., wl. in Ä. — Vanillin kondensiert sich mit Methylrhodaninsäure zu *β-p-Oxy-m-methoxylbenzyliden-v-methylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3$; orangegelbe Nadeln, F. 199°; Löslichkeitsverhältnisse analog der soeben genannten Verb. — Das Kondensationsprod. aus Methylrhodaninsäure u. Piperonal ist *β-Methylen-3,4-dioxybenzyliden-v-methylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_3 \cdot O_2 \cdot CH_2$; gelbe Nadeln aus A., F. 204°, swl. in k. Ä. und A., ll. in w. Eg. und Aceton. — *β-Cinnamylen-v-methylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, bildet sich als Kondensationsprod. mit Zimtaldehyd; orangegelbe Nadeln, F. 226°, analoge Löslichkeitsverhältnisse wie oben, zll. in A.

Wird Äthylsenföl mit Thioglykolsäure in verd. alkoh. Lsg. gekocht, so entsteht die ölige *v-Äthylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2}$, deren Kondensationsprodd. sich durch besondere Kristallisationsfähigkeit und prächtige Färbung auszeichnen: Kocht man die ölige Äthylrhodaninsäure mit Benzaldehyd und etwas Eg., so bildet sich *β-Benzyliden-v-äthylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_5$; goldgelbe Nadeln (aus 70%ig. A.), F. 149°, ll. in Ä. und Aceton, l. in w. A. und Eg. — Bei der Kondensation von Äthylrhodaninsäure mit Salicylaldehyd resultiert *β-o-Oxybenzyliden-v-äthylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$; orangegelbe Nadeln, F. 190°, wl. in k., ll. in h. A. und Aceton, Eg. und Ä.; färbt Wolle und Seide gelb; l. in Alkalien und NH_3 mit rötlichgelber Farbe, auf Zusatz von S. Umschlag zu Gelb. — *β-p-Methoxybenzyliden-v-äthylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; chromgelbe Nadeln, F. 143°; ll. in Ä. und Aceton, lösl. in warmem Eg. und A. — *β-m-Nitrobenzyliden-v-äthylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; grünlichgelbe Blättchen oder Nadeln, F. 188°; l. in k. Aceton und Eg. und w. A. u. Ä. — Vanillin liefert mit Äthylrhodaninsäure *β-p-Oxy-m-methoxylbenzyliden-v-äthylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3$; gelbe Nadeln, F. 140°, l. in Ä. — Aus Piperonal und der äthylierten Rhodaninsäure bildet sich *β-Methylen-3,4-dioxybenzyliden-v-äthylrhodaninsäure*, $\overline{S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C} : CH \cdot C_6H_3 \cdot O_2CH_2$; gelbe Nadeln, F. 154°, ll. in Aceton, lösl. in sd. A., Eg. und Ä. — *β-Cinnamylen-v-äthylrhodaninsäure*; gelbe Schüppchen, F. 187°, Löslichkeitsverhältnisse analog der vorigen Verb.

Vff. haben auch eine andere Sulfhydrylfettsäure auf ihr Verhalten zu Senfölen geprüft. *α*-Thiomilchsäure — aus *β*-Methylthiohydantoin nach Dixon (Proceedings Chem. Soc. **123**. 115) durch Kochen mit NaOH erhalten — wurde mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl in wss.-alkoh. Lsg. am Rückflußkühler gekocht. Die Rk. verlief nach folgender Gleichung:

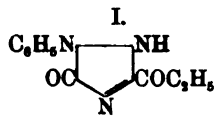


Die so gebildete *β-Methyl-ν-phenylrhodaninsäure* (dünne Platten oder flache Nadeln aus A.; F. 118—119°, all. in Aceton, wl. in k. A., Ä. u. Eg.) liefs sich auch nach der Methode von v. BRAUN aus phenyldithiocarbaminsaurem Ammonium und *α*-Brompropionsäure darstellen. Verss., aus dieser Rhodaninsäure mit Aldehyden Kondensationsprodd. zu gewinnen, mifslangen, da der Verb. die zur Kondensation notwendige, zwischen den zwei negativen Gruppen CO und S stehende Methylengruppe fehlt.

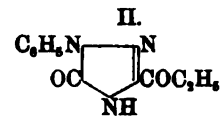
Die beschriebenen Rhodaninsäuren geben mit Furfurol gut kristallisierende Kondensationsprodd., und sowohl *ν*-Methyl-, als auch *ν*-Äthylrhodaninsäure mit Chloralhydrat purpurrote Farbenrkk. Die entstehenden Prodd. sind noch zu untersuchen. (Monatshefte f. Chemie **25**. 159—80. 29/2. 1904. [3/12.* 1903.].) VOLLAND.

S. F. Acree, *Notiz über einige Reaktionen in der Urazolreihe.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von WHEELER und JOHNSON (Amer. Chem. J. **30**. 24; C. **1903**. II. 362) betreffs der bei Einw. von C_2H_5J u. CH_3COCl auf Phenylurazolsilber eintretenden Rkk. Dafs WHEELER und JOHNSON die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 533; **36**. 3139; C. **1902**. I. 635; **1903**. II. 1071) beschriebene Monoalkyl-, bezw. Monoacylverb. nicht erhalten haben, ist darauf zurückzuführen, dafs WHEELER und JOHNSON die 1-Phenyl-3,5-diäthoxyurazol und 1-Phenyl-3-äthoxyurazol enthaltende äth. Lsg. mit Alkali extrahiert, das die Monoalkylverb. enthaltende Extrakt aber nicht weiter untersucht haben. Die in der 1. Mitteilung des Vfs. enthaltene Angabe, dafs 1-Phenyl-3-äthoxyurazol in Alkali unl. sei, ist in der 2. als irrtümlich bezeichnet worden. Den Mifserfolg WHEELER und JOHNSONS bei ihren Verss. zur Darst. der Monoacetylverb. führt Vf. auf die Verwendung eines unreinen Ag-Salzes zurück. Das Hauptprod. der Rk. bei der Einw. einer molekularen Menge Acetylchlorid auf reines Monosilbersalz ist tatsächlich, wie Vf. durch mehrfach wiederholte Verss. konstatiert hat, das Monoacetylphenylurazol (F. 173°). Diacetylphenylurazol und Phenylurazol werden im allgemeinen in kleinen Mengen als Nebenprodd. erhalten. Gegen die Einwendungen WHEELER und JOHNSONS betreffs der Existenzfähigkeit des 1-Phenyl-2-hydro-3-äthoxyurazols (I.) u. des 1-Phenyl-3-äthoxy-4-hydrourazols (II.) als isomerer Verbb. führt Vf. an, dafs 2 Formen solcher tautomeren Verbb. schon isoliert worden sind (Benzenyldiphenylhydrazidine, v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 869. 2362; C. **95**. I. 1135; II. 1077, Methenylphenyltoluylamidine, WALTHER, J. f. pr. Chem. **55**. 41; C. **97**. I. 468). (Amer. Chem. J. **31**. 185—88. Febr. 1904. [1/11. 1903.] Univ. Berlin.) ALEXANDER.

I.



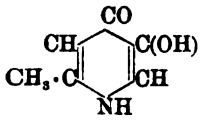
II.



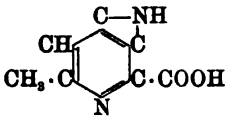
L. Maquenne u. **L. Philippe**, *Untersuchungen über das Ricinin.* Zur Gewinnung von Ricinin wurde Ricinusölkuchen mit sd. W. erschöpft, die Lsg. bis zur Sirupkonsistenz eingeengt, der Rückstand mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit sd. Chlf. behandelt und das sich aus der Chlf.-Lsg. kristallinisch abscheidende Ricinin durch Umlösen aus Chlf. + A. u. aus W. gereinigt. Aus 124 kg Ölkuchen wurden so 250 g Ricinin vom F. 201,5° (korr.) erhalten. Die Analyse des reinen Ricinins führte zur Formel $C_8H_8O_2N_2$, die Verseifung mittels alkoh. Kalilauge zur Spaltung in Methylalkohol und *Ricininsäure*, $C_7H_6O_2N_2$, Nadeln aus h. W., zers. sich gegen 320°, ohne zu schm., fast unl. in k.

W., l. in 100 Tln. sd. W. Beim Erhitzen mit der 5fachen Menge rauchender HCl im Rohr auf 150° spaltet sich die Ricininsäure in CO_2, NH_3 u. eine *Base* $C_6H_7O_2N$, vermutlich ein Methyldioxypyridin oder *Methyloxypyridon*, $C_5H_4(CH_3)O_2N$. Letztere Base kristallisiert aus W. in farblosen Nadeln, die 1 Mol. Kristallw. enthalten, F. des wasserhaltigen Prod. 80°, des wasserfreien Prod. 170—171°, ll. in h. W. u. A., fast unl. in k. W., wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt. Chlorhydrat, $C_6H_7O_2N \cdot HCl + 2H_2O$, farblose Prismen aus W., F. 65—70°, verwittern an der Luft, verlieren ihr W. und etwas HCl bei 110° und schm. dann bei 155—160°.

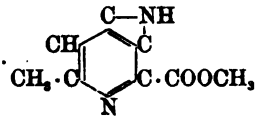
Vff. betrachten das Ricinin und dessen Spaltungsprodd. als cyklische Verbb., welche sie in folgender Weise formulieren:



Methyloxypyridon



Ricininsäure

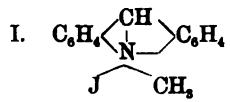


Ricinin

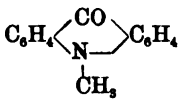
Die Stellung der Substituenten ist noch unsicher. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 506—8. [22/2.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Bünzly u. **H. Decker**, *Synthese einer Oxydihydrobase.* (*XV. Mitteilung über einige Ammoniumverbb.*) Die GRIGNARDsche Reaktion läfst sich auch auf die *Cyklaminone*, unter welchem Namen die Vff. die *N*-alkylierten Pyridone, Chinolone u. analoge Verbb. zusammenfassen, übertragen; sie ermöglicht hierdurch die Darst. von in *o*-, *p*- oder *meso*-Stellung alkylierten Oxydihydrobasen, welche man alsdann mit Hilfe von SS. in alkylierte, quartäre Ammoniumsalze umwandeln kann. — Das bisher noch nicht analysierte *Akridinjodmethylat* (I.) bildet dunkelrote Nadeln, die im Dunkeln nur langsam, am Licht dagegen viel schneller CH_3J verlieren. — Das zugehörige *N-Methylakridiniumpikrat*, $C_{13}H_9N(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, kristallisiert aus viel sd. W., schm. bei 191—192° und ist swl. — Wird das aus den N-Methyl-

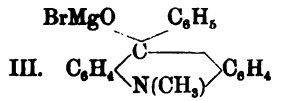
I.



II.

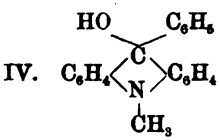


III.

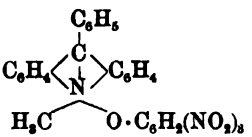


akridiniumsalzen durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkal. Fl. erhältliche *N-Methylakridon* (II.) in Ä. oder Bzl. mit Phenylmagnesiumbromid zusammengebracht u. die entstehende Mg-Verb. (III.) mit W. zers., so gewinnt man das bereits bekannte *ms-Oxydihydro-N-methyl-ms-phenylakridin* (IV.); säuert man dagegen vorher an, so enthält die wss. Lsg. die entsprechenden *ms-Phenylakridin-N-methyliumsalze*, zu deren Isolierung das wl. Bromid am besten geeignet ist. — Das in essigsaurer Lsg. bereitete Pikrat (V.) der synthetischen Base liefs sich auch vom *ms*-Phenylakridin aus (über das Jodmethylat) darstellen. Flache Nadeln aus W., A. oder Chlf.; F. 173°; swl. in Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 575—77. 20/2. [4/2.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

IV.



V.



Carl Oppenheimer, *Angebliche Stickstoffgärung durch Fäulnisbakterien. Zu der Arbeit von A. Schittenhelm und F. Schröter: „Über die Spaltung der Hefenukleïnsäure durch Bakterien." Eine kurze kritische Bemerkung.* SCHITTENHELM

und SCHRÖTER (S. 189) haben behauptet, daſs Fäulnisbakterien bei Anwesenheit von Nukleïnsäure sehr erhebliche Mengen freien Stickstoffs entwickeln. Diese Tatsache wäre für die Stoffwechselphysiologie von weittragendster Bedeutung; allein Vf. zeigt, daſs infolge methodischer und rechnerischer Fehler die Resultate der genannten Autoren völlig wertlos sind, und daſs bisher, abgesehen von der Denitrifikation, keine der Menge nach irgend wie in Betracht kommende Stickstoffbildung bei Bakterien nachgewiesen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 3—7. 20/2. 1904. [26/12. 1903.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Landw. Hochschule.) NEUBERG.

P. A. Levene, *Über die Spaltung der Gelatine.* Auf Grund der Erfahrungen EMIL FISCHERS, daſs die glykokollhaltigen Polypeptide bei der Einw. von tryptischen Fermenten kein Glykokoll abspalten, war zu erwarten, daſs die stark glykokollhaltige Gelatine bei der Trypsinverdauung Peptone liefern würde, die glykokollreicher als das Ausgangsmaterial sein müſsten. Der Vers. ergab jedoch, daſs bei genügend langer Dauer der Verdauung reichlich Glykokoll abgespalten wird, so daſs dem resultierenden Pepton annähernd (15,34—17,4%) der gleiche Glykokollgehalt zukommt, wie der verwendeten Gelatine (16,5%). — Das Glutinpepton wurde in der üblichen Weise gewonnen, als Phosphorwolframat gefällt, durch Auskochen mit W. von den beigemengten Derivaten der Hexonbasen befreit, in bekannter Art in Freiheit gesetzt und mit A. gefällt; schlieſslich wurde es zwecks völliger Reinigung von Albumosen nochmals in W. gelöst und mit Ammoniumsulfat behandelt. Dieses Präparat wurde nach der Estermethode auf HCl-Glykokollester untersucht, von dem die oben angegebenen Mengen erhalten wurden. — Zur Unters. auf die bei tryptischer Verdauung entstehenden Monoaminosäuren diente das Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung; nachgewiesen wurde auſser reichlich Aminoessigsäure nur Leucin, während Glutaminsäure und Phenylalanin wahrscheinlich gemacht wurden; in mit **L. B. Stookey** ausgeführten Verss. wurde auch eine Abspaltung von NH_3 bei der Verdauung konstatiert, die nach 24 Stdn. 0,42%, nach 3 Monaten aber 8,4% des Gesamtstickstoffs an Ammoniak betrug. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 8—14. 20/2. 1904. [28/12. 1903.] Physiolog.-Chem. Abteil. des Patholog. Inst. der New-Yorker Staatskrankenhäuser.) NEUBERG.

Wl. S. Sadikoff, *Untersuchungen über tierische Leimstoffe. III. Mitteilung. Das Verhalten gegen Salzlösungen.* Vf. hat die früher von ihm dargestellten Leimstoffe (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 396 u. 411; C. **1903**. II. 957 u. 958) auf ihre Löslichkeit in Salzlsgg. untersucht; zur Verwendung kamen 50%ig. Lsgg. in W. oder bei geringerer Löslichkeit der betreffenden Salze kaltgesättigte Lsgg. Die Ergebnisse der bei 18° angestellten Verss. gibt folgende Tabelle wieder, in der + l. und — unl. oder zum Teil l. bedeutet.

	KCl	NaCl	KNO_3	KCN	KJ	KBr	NH_4NO_3	KCNS	$MgCl_2$	KNO_2	NH_4Cl	$KClO_3$	$ZnCl_2$
Gereinigte Handelsgelatine .	—	+	—	—	+	+	+	+					
Sehnentrypsinglutin A. . . .	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nasengluteïn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Trachealgluteïn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Ohrengluteïn	schwer +	+	schwer +	schwer +	+	+	+	+	+	+	+		

Fügt man zu trockener Gelatine KNO_3-Lsg. von 50%, so geht ein Teil in Lsg., der Rest ist aber auch bei erneutem Zusatz unl., so daſs man hierin ein *Mittel zur Zerlegung der Gelatine* hat; der in Lsg. gehende Anteil färbt sich rosa, vermutlich infolge eines Gehaltes an schwer entfernbaren Fäulnisprodd., die der Handelsware anhaften. — Erwärmung auf höhere Temperaturen (110 oder 135°) verringert allgemein die Löslichkeit in W.; wahrscheinlich handelt es sich hierbei um einen Kondensationsvorgang unter Austritt von H_2O. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 15—19. 20/2. 1904. [29/12. 1903.] Berlin. Chem. Abteil. des Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

J. Katz, *Zur Frage des Colchicingehaltes der Herbstzeitlosesamen.* Vf. macht auf einen Rechenfehler in der Arbeit von BLAU (Z. Österr. Apoth.-V. **41**. 1120; C. **1903**. II. 1133) aufmerksam. Nach BLAU enthalten 100 Teile Samen (Schale + Kern), die nach dem gleichen Autor zu 45% aus der Samenschale und zu 55% aus dem Samenkern bestehen, 0,379 Teile Colchicin. Da nun nach BLAU das Colchicin seinen Sitz ausschlieſslich oder nahezu ausschlieſslich in der Samenschale hat, so müſsten diese 0,379 Teile Colchicin in den 45 Teilen Samenschale enthalten sein und 100 Teile Samenschale 0,842 Teile Colchicin enthalten. Tatsächlich fand aber BLAU in der Samenschale nur 0,377% Colchicin, womit er im Gegensatz zu den Befunden seiner mkr. Unterss. selbst nachgewiesen hat, daſs Kern und Schale den gleichen Colchicingehalt besitzen. (Z. Österr. Apoth.-V. **42**. 187—88. 20/2. Leipzig-Reudnitz.) DÜSTERBEHN.

H. Blau, *Zur Frage des Colchicingehaltes in den Herbstzeitlosesamen.* Auf die Ausführungen von KATZ (s. vorst. Ref.) erwidert Vf., daſs der von KATZ angeblich gefundene Fehler nur auf ein Miſsverständnis zurückgeführt werden könne. Die von KATZ angezogene Zahl 0,379 gibt nämlich den Colchicingehalt der Schalen an u. ist durch Umrechnung des Colchicingehaltes der ganzen Samen (0,1706%) gefunden worden. Vf. hat daher keine Veranlassung, seine Schluſsfolgerungen hinsichtlich des Sitzes des Colchicins in den Zeitlosesamen zu ändern. (Z. Österr. Apoth.-V. **42**. 221—22. 27/2. [Febr.] Wien.) DÜSTERBEHN.

Svante Arrhenius, *Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie.* Vf. legt seine in Gemeinschaft mit **Madsen** ausgeführten Unterss. auf dem Gebiete serumtherapeutischer Vorgänge — Hämolyse, Agglutinine, Antitoxine — dar (vgl. auch Z. f. physik. Ch. **44**. 7; **46**. 415; C. **1903**. II. 173; **1904**. I. 596). Der Vortrag bildet eine übersichtliche Zusammenfassung der in den citierten Arbeiten referierten Resultate. Hinzugefügt sei noch folgendes. Die Absättigungskurve des Tetanolysins verläuft wie diejenige für Borsäure u. Ammoniak u. richtet sich also nach dem chem. Massenwirkungsgesetz. — Das Agglutinin im freien Zustande besitzt ein $1^1/_2$ mal so groſses Mol.-Gew., wie das vom Bakterienleib aufgenommene Agglutinin, letzteres wird wirklich vom Bakterienleib aufgenommen und nicht, wie man früher annahm, auf der Oberfläche der Bakterien kondensiert. Diese Erscheinung — die Verteilung eines Stoffes zwischen 2 Lösungsmitteln — wird für gewöhnlich als eine physikalische angesehen, sie ist aber als ein einfacher Fall des GULDBERG-WAAGEschen Gesetzes vom chem. Gleichgewicht zu betrachten. Es ist überhaupt kein wirklicher Unterschied zwischen den chem. und physikalischen Erscheinungen auf diesem Gebiete vorhanden. — Betreffs der Hämolysine schlieſst sich Vf. EHRLICHs Ansicht an, daſs nämlich eine chemische Verb. stattfindet, gegenüber der BORDETschen Ansicht, nach welcher das Komple-

ment nur als ein „Sensibilisator“ wirkt. Die Verb. von Ambozeptor und Komplement zum Hämolysin scheint ebenfalls dem GULDBERG-WAAGEschen Gesetze unterworfen zu sein, und zwar nach der Gleichung: (Ambozeptor) × (Komplement) = K × (Hämolysin).

Spritzt man Komplemente in die Blutgefäfse eines geeigneten Tieres ein, so gewinnt man Antikomplemente. Das Antikomplement ist richtiger als „Antilysin“ zu bezeichnen, indem es nicht die Wirkung des Komplements, sondern diejenige des Hämolysins beeinträchtigt, wobei eine nicht hämolytisch wirksame Verbindung zwischen Hämolysin und Antikomplement entsteht. Der Ambozeptor verhält sich nach Unterss. von Vf. und MORGENROTH, genau wie ein Agglutinin, indem die roten Blutkörperchen die Rolle der Bakterien spielen. Die Hämolysine wirken ungefähr ebenso, wie die gewöhnlichen Gifte, sie dringen in die Blutkörperchen ein und wirken auf ihren Inhalt chemich ein.

Vf. geht dann auf die mit MADSEN angestellten Verss. (l. c.) über Toxine, Toxone, Paratoxoide ein, wonach die Existenz der Toxone und Paratoxoide in Diphtheriegiften zweifelhaft erscheint, hinwiederum wird diejenige der Prototoxoide durch MADSENs Verss. über Lab u. Antilab angedeutet. Auch die Wirkung von Lab und Antilab folgt dem gleichen Gesetze, wie die Diphtherieserumwirkung, d. h. dem chemischen Massenwirkungsgesetze. Das Gleiche gilt für das Ricin und seine Antikörper; auch die Rk. zwischen beiden zeigt die Ggw. von Prototoxoiden an. Es herrscht auf diesem Gebiete grofse Einfachheit und Regelmäfsigkeit, so dafs vom theoretischen Standpunkte kein Anlafs vorliegt, die betreffenden Stoffe in so viele Unterabteilungen einzuteilen, wie dies bisher aus anderen Gründen geschah.

SS. wirken giftzerstörend nach dem Gesetze für die katalytischen Wirkungen von OSTWALD. Bei den verschiedenen SS. bleibt die Wirkung stets dieselbe, sobald die betreffenden Lsgg. in Bezug auf H-Ionen gleich konzentriert sind. Die angewandte S. kann eine beliebige Zus. haben. Ähnliches gilt betreffs der Hydroxylionen bei den Basen. Die Unterss. darüber sind insofern wichtig, als sie die Methoden für die Haltbarmachung der Heilsera fördern könnten, es könnte dies vielleicht durch Entfernung bestimmter in ihnen enthaltener Stoffe geschehen.

Die Revivifikation der Gifte, z. B. diejenige eines durch HCl unwirksam gemachten Tetanusgiftes durch Alkali erklärt Vf. in einfacher Weise durch Neutralisation der HCl. Die Erscheinung des sog. Wärme- und Kältegiftes beim Tetanolysin, worauf die Tatsache beruht, dafs die Mischung von Tetanusgift mit Antitoxin einem Frosche injiziert diesem bei niedriger Temperatur keinen Schaden zufügt, wohl aber bei hoher Temperatur, beruht auf der lockeren Bindung von Toxin und Antitoxin, die bei zunehmender Temperatur sehr stark zurückgeht. Infolgedessen enthält eine solche Mischung bei niedriger Temperatur sehr wenig Gift, bei hoher Temperatur viel davon.

Die vorhandenen Unterss. haben gezeigt, dafs man im stande ist, die chemisch-physikalischen Vorgänge zu studieren, obwohl man die Toxine u. Antitoxine noch nicht im reinen Zustande gewonnen hat. (Vortrag, gehalten im Kais. Gesundh.-Amte. [22/12.* 1903] Berlin 1904.) PROSKAUER.

v. Dungern, *Beitrag zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse bei der Vereinigung von Diphtheriegift und Antiserum.* Die Vereinigung von Diphtheriegift und Antitoxin vollzieht sich nicht, wie von einigen behauptet wurde, nach dem Schema Ammoniak = Borsäure (cf. ARRHENIUS, vorstehendes Referat). Die beobachteten Bindungserscheinungen sind nur durch die Annahme einer komplexen Konstitution des Diphtheriegiftes (EHRLICH, Deut. med. Wochenschr. **24**; C. **98**. II. 930) verständlich zu machen. Die Tatsachen erklären sich am besten durch die Wirkung von Toxon u. Epitoxonoid. Letzteres ist in sehr erheblicher Menge in der Diphtherie-

giftbouillon vorhanden. Die immunisierende Wirkung scheinbar völlig abgesättigter Gifte findet dadurch ihre Erklärung. Nach der Vereinigung der schwächer aviden Bestandteile des Diphtheriegiftes mit dem Antitoxin kommen feste Verbb. zu stande, welche auch durch stärker avides Toxin nur unvollkommen getrennt werden können. Die Festigkeit der Bindung ist für die Antitoxinwirkung von Bedeutung. (Deut. med. Wochenschr. **30**. Nr. 8 u. 9. 25/2. Inst. f. experim. Therap. Frankfurt a. M. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

St. Gh. Zottu, *Wirkung des Curare auf die Muskelermüdung.* An der Hand einer Reihe von Experimenten von speziell physiologischem Interesse, bezüglich deren Anstellung auf das Original verwiesen werden muſs, zeigt Vf., daſs der curarisierte Muskel sehr viel leichter als der normale ermüdet. (Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest **12**. 266—73. Bukarest. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Emm. Pozzi-Escot, *Über die gleichseitige Existens von oxydierenden und reduzierenden Diastasen in den lebenden Zellen und über das Oxydationsvermögen der Reduktasen. Prioritätsanspruch.* Vf. legt dar, daſs die Arbeiten von ABELOUS u. ALOY (S. 195) eine Bestätigung seiner von ihm früher in der gleichen Richtung unternommenen Unterss. seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 511. [22/2.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur R. Ling, *Wirkung von Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister.* Vf. stellt sich auf Seite von BROWN u. MILLAR (Journ. federat. Inst. Brewing **8**. 475; C. **1902**. II. 1223) und teilt nicht die Ansicht von DAVIS u. LING (l. c. u. Chem. News **88**. 168; C. **1903**. II. 1222). Unter den isolierten Prodd. der diastatischen Einw. findet sich eine gewisse Menge von d-Glucose, wenn man uneingeschränkt das Enzym einwirken läſst. Wird das Maltodextrin von LING u. BAKER in 3%ig. Lsg. mit einem aktiven Diastasepräparat bei 55° 140 Stdn. lang behandelt, dann erhält man Werte, die annähernd 90% Maltose u. 10% d-Glucose gleich kommen. Die Kartoffelstärke ist also nicht völlig in Maltose verwandelt, obwohl das Endprod. die Konstanten dieses Zuckers aufweist; es ist eine Substanz zugegen, die mit der LINTNERschen Isomaltose identisch ist, und es scheint, als ob d-Glucose bei dauernder Einw. von Diastase von dem Dextrinose bildenden Enzym kondensiert wird. Vorerhitzte Diastase ist in ihrer kondensierenden Fähigkeit geschwächt; in diesem Fall wird man d-Glucose isolieren können. Versuche, d-Glucose oder Mischungen derselben mit Maltose zu kondensieren, sind nicht geglückt. (Chem. News **88**. 179.) PROSKAUER.

L. Marchlewski, *Über ein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus.* Frische Exkremente einer ausschlieſslich mit Gras gefütterten Kuh werden kalt mit Chlf. extrahiert. Der olivengrüne Auszug setzt nach dem Eindampfen glitzernde dunkelbraunviolette Kristalle von der Form eines abgeplatteten Rhombus ab. Durch Waschen mit k. und Kristallisation aus h. $CHCl_3$ wird das vom Vf. Phylloerythrin genannte Prod. rein erhalten. Dasselbe ist noch nicht in zur chem. Unters. ausreichenden Menge dargestellt. Die in reinem Zustande kirschrote Chloroformlsg. zeigt im Spektrum 4 Bänder von folgenden Wellenlängen: I. λ—642—640. II. λ—606—581. III. λ—577—557. IV. λ—536—515; nach der Intensität ordnen sich die Bänder in folgender Reihe: III, II, IV, I. In essigsaurer Lsg. erleiden diese Bänder nur eine minimale Verschiebung. Durch Zusatz von HCl tritt jedoch eine charakteristische Veränderung ein, die in folgenden Wellenlängen zum Ausdruck kommt: I. λ—625—619. II. λ—615—606. III. λ—584—556. IV. λ ca. 536. Auf photographischem Wege wurde die Existenz zweier Bänder eines vor der Linie K—β, eines hinter ihr konstatiert. Die eisessigsaure Lsg. des

Phylloerythrins wird auf Zusatz von Zink- oder Kupferacetat grün und scheint im durchfallenden Licht rot. — In Exkrementen von mit Chlorophyllfreier Nahrung gefütterten Kühen findet sich kein Phylloerythrin, das demnach seine Entstehung nicht dem Blut-, sondern dem Blattfarbstoff verdankt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 33—37. 20/2. [3/1.] Krakau.) NEUBERG.

Christian Bohr, *Theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins.* Die von HÜFNER (Arch. f. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1890**. 1) für Hämoglobin, Oxyhämoglobin u. Sauerstoff gegebene Gleichgewichtsformel $C_o = k \cdot C_r \cdot \frac{p \cdot a_1}{760}$ stimmt mit den experimentellen Ergebnissen nicht überein. Vf. empfiehlt die folgende Gleichung:

$$K \cdot C \cdot y^3 \left(1 + \frac{k}{x^2}\right) = x^2 (B + y) + y\,k.$$

In derselben bezeichnet y die Anzahl ccm O_2, die pro Gramm Hämoglobin bei verschiedenen Spannungen x gebunden wird, B die Anzahl ccm O_2, die 1 g Hämoglobin in maximo zu binden vermag, und C die Konzentration an Hämoglobin; k u. K sind Konstante. Die aus obiger Formel berechneten Werte für y stimmen mit denjenigen überein, welche an einer 6%igen wss. Lsg. von Hundehämoglobin bei einer Temperatur von 21,4° innerhalb des Spannungsbereiches von 7,93—87,80 experimentell ermittelt sind. Auch bringt die Formel die experimentell gefundene Tatsache, daſs die Spannungskurve des Hämoglobins (wo die Abscissen die Spannungen, die Ordinaten die O_2-Aufnahme bedeuten) bei sehr niedrigen Drucken einen gegen die Abscissen konvexen Verlauf nimmt, in sehr klarer Weise zum Ausdruck, da der Differentialquotient für $x = 0$ ebenfalls gleich Null wird. Endlich stimmt der rechnerisch ermittelte Einfluſs verschiedener Konzentrationen der Hämoglobinlsg. mit dem aus den Verss. hervorgehenden überein; in beiden Fällen ergibt sich, daſs eine verd. Hämoglobinlsg. bei derselben Spannung mehr Gas pro Gramm Hämoglobin zu binden vermag, als eine konzentrierte. — Wenn auch die an wss. Hämoglobinlsg. gewonnenen Resultate mit der obigen Formel gut übereinstimmende Resultate gibt, so folgt daraus nicht, daſs dieselbe Formel auch für das Blut Geltung haben muſs. (Centr.-Bl. f. Physiol. 17. 682—88. 13/2. [27/1.].) KRÜGER.

Christian Bohr, *Die Sauerstoffaufnahme des genuinen Blutfarbstoffs und des aus dem Blute dargestellten Hämoglobins.* Nach früheren Unterss. des Vfs. bindet der genuine Farbstoff des Blutes, welchen er *Hämochrom* nennt, pro Gramm in maximo (d. h. bei 150 mm O_2-Spannung) dieselbe Sauerstoffmenge, wie das entsprechende Hämoglobin, wenn bei Darst. des letzteren eingreifende Mittel, speziell A., ausgeschlossen werden. Bei niedrigen Drucken ist jedoch die Sauerstoffbindung des Hämoglobins geringer als beim Hämochrom. Dieses experimentelle Ergebnis findet seine Erklärung in folgender Theorie der Sauerstoffbindung: Das Hämoglobin bindet in maximo dieselbe Menge O_2 wie das Hämochrom, weil bei der Hämoglobindarst. der O_2-bindende, eisenhaltige Teil unverändert geblieben ist. Die Spannungskurve dagegen (d. h. die Kurve, deren Abscissen O_2-Spannungen, deren Ordinaten O_2-Aufnahme bedeuten), deren Form auf der Bindungsweise des eisenhaltigen Teiles des Hämoglobins an dessen übrige Teile beruht, erleidet Veränderung, weil sich bei der Darst. des Hämoglobins die nicht eisenhaltigen Teile ändern. So wird wahrscheinlich Lecithin bei der Darst. des Hämoglobins abgespalten, die Globinmenge der verschiedenen Präparate von Hämoglobin ist verschieden; endlich ist zu bemerken, daſs das Hämochrom an Alkali gebunden ist. Bei Ggw. von Na_2CO_3 nimmt das Sauerstoffbindungsvermögen des Hämoglobins zu; er wäre daher wohl

möglich, daſs bei einem bestimmten Gehalte an Alkali die Spannungskurve des Hämoglobins mit der des Blutes übereinstimmt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 688—91. 13/2. [27/1.].) KRÜGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Eduard Polenske, *Chemische Untersuchung mehrerer neuen, im Handel vorkommenden Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren.* Nachdem durch die Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 18/2. 1902 die Stoffe bezeichnet worden sind, deren Zusatz bei der gewerbsmäſsigen Herst. von Fleisch seit dem 1/10. 1902 verboten ist, war es von Interesse, die Zus. der nach diesem Zeitpunkte im Handel angebotenen Konservierungsmittel kennen zu lernen. Die verbotenen Stoffe wurden in den untersuchten Lagg., bezw. Salzgemischen, die als Konservierungsmittel angekauft wurden, nicht aufgefunden. Die flüssigen Präparate enthielten gemeinsam Aluminiumacetat, Zucker und KNO_3, die Salzgemische auſser NaCl noch KNO_3, ferner Zucker, Na_2HPO_4, Natriumacetat, NH_4Cl und freie Benzoesäure. Zwei „Wurstgewürzsalze" hatten Zusätze von gepulvertem Gewürz erhalten, das nach dem in reichlichen Mengen isolierten Piperin bei beiden Salzen hauptsächlich aus Pfeffer bestand. Es wird die Analyse mitgeteilt vom: 1. *Hackfleischpulver Viktoriaröte I*, ein dunkelorangerotes Pulver, Capsicum enthaltend oder gar aus diesem bestehend; ein Teil seiner Schärfe ist der Capsicumfrucht durch eine nicht ermittelte Behandlung entzogen worden. Das Präparat ist nur ein Färbe-, aber kein Konservierungsmittel. Ein Zusatz von Viktoriaröte zum Hackfleisch läſst sich qualitativ durch Erhitzen des letzteren mit A. an der rötlichgelben Farbe der Lsg. erkennen. Bei positivem Ausfall dieser Probe werden 10 g des Hackfleisches mit etwa 100 ccm 2%ig. NaOH bis zur Lsg. der Muskelfaser erwärmt; in der trüben Fl. läſst sich der Zusatz des Präparates an der rötlichen Farbe des Ungel. erkennen. Mkr. beobachtet man an der entweder durch Centrifugieren oder Absetzen erhaltenen ungel. Substanz zahlreiche zinnoberrote Ölkügelchen u. auch die charakteristischen Formenelemente der Capsicumfrucht (perlschnurartigen Wände der polygonalen Innenhautzellen, ebenso auch die Gekrösezellen der Samenhaut). — 2. *Securo*, fl., D^{15}. 1,068; in 1 l 11,8 g essigsaure Tonerde, bezw. basisches Salz, 620 g Rohrzucker, 41,8 g KNO_3. — 3. *Viandol I*, fl., D^{15}. 1,0775; 1 l enthält: 29,7 g essigsaure (bezw. basisches Salz) Tonerde, 74,3 g Rohrzucker, 37,4 g KNO_3. — 4. *Carnecons*, fl., D^{15}. 1,087; 1 l enthält 32,5 g Tonerdeacetate, 80,6 g Rohrzucker, 47,5 g KNO_3. — 5. *Barmenitpökel I*, Salz, enthält in 100 g 25,2 g KNO_3, 46,8 g NaCl, 25,7 g Rohrzucker, 0,8 g Gips. — 6. *Wittenberger Pökelsalz*, besteht hauptsächlich aus 0,7% W., 3,5% Gewürzen (Pfeffer), 89,0% NaCl, 5,0% KNO_3. — 7. *Einfaches Konservierungssalz*, hauptsächlich 0,6% Benzoesäure, 58,2% NaCl, 29,9% KNO_3, 9,5% Rohrzucker. — 8. *Cervelatwurstsalz* (*Gewürzsalz*), im wesentlichen 7,5% Gewürze (Pfeffer), 1,6% W., 81,6% NaCl, 2,5% KNO_3, 6,2% Rohrzucker. — 9. *Carniform A*, 3,5% Na_2HPO_4, 3,1% Kristallw., 68,4% NaCl, 24,9% KNO_3. — 10. *Carniform B*, 22,6% Na_2HPO_4, 17,3%, Kristallw., 59,7% KNO_3, 0,6% $Ca_3(PO_4)_2$. — 11. *Carnokonservensalz*, 51% kristall. Natriumacetat, 47,8% NaCl. — 12. *Rubrolindauerwurstsalz*, 53,5% Salmiak, 45,2% KNO_3. — 13. *Michels Cassalasalz*, 30,74% NaCl, 15,4% Na_2HPO_4, 23,3% Kaliumnatriumtartrat, 16,9% Kristallw., 3,30% essigsaure Tonerde (bezw. basisches Salz), 8,4% Zucker, 0,98% Benzoesäure, 0,5% SO_3. — 14. „*Servator*" *Spezialmilch- u. Butterkonservesalz*, 80,3% kristall. Borsäure, 10,7% NaCl, 9,5% Benzoesäure (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 567—72.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Thorvald Madsen, *Die Konstitution des Diphtheriegiftes.* Wenn man nach der partiellen Absättigungsmethode von EHRLICH die gleiche Menge Toxin, die aber ein vielfaches der tödlichen Menge vorstellt, mit Antitoxin in steigenden Quantitäten mischt und davon die gerade tödliche Dosis Meerschweinchen injiziert, so kommt man zu Zahlen für die in jedem Gemisch befindliche relative Menge von freiem Toxin, freiem Antitoxin und der Toxin-Antitoxinverb. Es ergibt sich dabei eine Gesetzmäßigkeit, die sich durch die Formel ausdrücken läßt:

$$\frac{\text{Toxin (frei)}}{\text{vol.}} \cdot \frac{\text{Antitoxin (frei)}}{\text{vol.}} = K \frac{\text{(Toxin-Antitoxin)}^2}{\text{vol.}}$$

(vgl. ARRHENIUS u. MADSEN, Z. f. physik. Ch. **44**. 7; C. **1903**. II. 173). Man muß aus den Verss. schließen, daß die Rk. nach der Gleichung:

$$1 \text{ Mol. Toxin} + 1 \text{ Mol. Antitoxin} \rightleftarrows 2 \text{ Mol. Toxin-Antitoxinverbindung}$$

vor sich geht. Die Kurve für die Absättigung stellt somit eine der Abscisse sich asymptotisch nähernde Linie vor. Die von EHRLICH den Toxonen zugeschriebenen Wirkungen beruhen auf diesen Gleichgewichtszuständen. Übereinstimmend mit EHRLICH nimmt auch Vf. an, daß die Prototoxoide beim Aufbewahren des Giftes sich bilden (Deut. Med. Wochenschr. **24**; C. **98**. II. 930), da dabei unter Abnahme der Giftigkeit des Toxins seine Bindungsfähigkeit zum Antitoxin unverändert sich hält, und die Absättigungskurve einen anderen Verlauf nimmt, nämlich mit einer zur Abscisse fast parallelen Linie, die sich später senkt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **34**. 630—38; Acad. royale des Sc. et des Lettres de Danemark; Extrait du Bull. **1903**. Nr. 5. 523—41. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

H. Wolff, *Über einen milchweißen Ascites bei Carcinom.* Der chylöse Ascites bei einem Fall von allgemeinem Krebs der Bauchorgane besaß das spez. Gew. 1,020; er wurde durch Ä. auch nach Zusatz von Alkali nicht geklärt. Chloroform erzeugt einen klaren, dann sich trübenden und nach einiger Zeit sich wieder aufhellenden Auszug, der Cholesterinölsäureester enthielt; F. 41—47°, $[\alpha]_D = -18°$; LIEBERMANN-BURCHARDsche Probe positiv. — Dieser Cholesterinölsäureester haftet an der bei $^1/_2$-Sättigung mit Ammoniumsulfat fällbaren Fraktion (Euglobulin) und ist vermutlich chemisch oder molekular gebunden, da er nach dem Erhitzen sehr viel leichter als in der Kälte extrahierbar ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 208—11. Berlin. I. medizin. Klinik der Univ. Lab. der Abteil. f. Krebsforschung.) NEUBERG.

Analytische Chemie.

André Brochet u. **Joseph Petit**, *Einfluß komplexer Ionen bei der Elektrolyse mit Wechselstrom.* (Forts. von S. 833.) Die Auflsg. von Cu in KCN unter Einw. des Wechselstroms ist nicht notwendig durch die B. komplexer Ionen bedingt, sondern kann als ein Vorgang betrachtet werden, der völlig analog ist der Auflsg. von Zn in H_2SO_4, die auch durch Wechselstrom beschleunigt wird. Die Fälle, wo keine B. komplexer Ionen in Betracht kommt, teilen Vff. in drei Klassen, für welche einzelne Beispiele angeführt werden: 1. Beständige Elektrolyte (mit Knallgasentw.). — 2. Auflsg. der Elektroden. — 3. Oxydation oder Reduktion; zwei Vorgänge können gleichzeitig oder successiv erfolgen. Von besonderem Interesse sind die Fälle, wo der Elektrolyt eine S. ist. H_2SO_4 gibt mit Hg-Elektroden Merkurosulfat,

mit Pb-Elektroden $PbSO_4$. Die Stromausbeute ist in letzterem Falle ca. 50% für Stromdichten zwischen 10 und 50 Amp./qdm; sie nimmt mit steigender Temperatur ab und wird Null bei um so höherer Temperatur, je gröfser die Stromdichte ist. Phosphorsäure gibt sogar in der Wärme Pb-Phosphat. Chromsäure wird in Ggw. von H_2SO_4 unter gleichzeitiger B. von $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ reduziert. — Mit Fe, Co, Pt als Elektroden in KCN kann man Ferrocyanid, Kobalticyanid und Platinocyanid erhalten, obgleich die genannten Metalle als Anoden im Elektrolyten unl. sind. Kobaltocyanid verwandelt sich in Kobalticyanid, indem sich durch die ganze Fl. H entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 419—21. [15/2.*].)

MITTASCH.

Otto Folin, *Zur Methodik der Ammoniakbestimmung. Bemerkung zur Erwiderung von Martin Krüger.* Gegen die Erwiderung von KRÜGER (vgl. S. 402) führt Vf. an, dafs es sich in der erwähnten Frage gar nicht um Prioritätsansprüche handle, sondern dafs es ihm nur unverständlich sei, weshalb KRÜGER und REICH und ebenso SCHITTENHELM, obwohl sie Kenntnis von den Verss. SHAFFERS haben mufsten, diese Abhandlung mit keiner Silbe erwähnt haben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 176. 24/2. [14/1.].)

KRÜGER.

Eduard Polenske, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Kokosnufsfettes in der Butter.* 5 g klar filtriertes Butterfett, 20 g Glycerin und 2 ccm Natronlauge (1 : 1) werden durch Erhitzen über der Flamme in einem Jenenser Kolben mit der Marke „300" verseift, zur halberkalteten, noch flüssigen Seife 90 ccm W. zugefügt u. das Ganze durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei etwa 50° in Lsg. gebracht. Die Lsg. mufs klar, fast farblos oder nur schwach gelblich sein. Alte, vertalgte und ranzige Fette, die eine braune Seifenlsg. geben, sind von der Unters. auszuschliefsen. Die Seifenlsg. wird mit 50 ccm verd. H_2SO_4 (25 ccm H_2SO_4 : 1 l) und einer Messerspitze voll groben Bimssteinpulvers versetzt u. mit so regulierter Gasflamme destilliert, dafs innerhalb 19—21 Min. 110 ccm Destillat erhalten werden. Das Destillat soll eine Temperatur von 20—23° besitzen. Sobald das letztere 110 ccm beträgt, wird die Gasflamme gelöscht und die Vorlage durch einen Mafscylinder von 25 ccm Inhalt ersetzt. Ohne vorher das Destillat zu mischen, stellt man den Kolben so tief in W. von 15° ein, dafs sich die Marke 110 ccm der Vorlage etwa 3 cm unterhalb der Oberfläche des Kühlwassers befindet. Nach 5 Min. bewegt man den Kolbenhals im W. mehrmals nur so stark, dafs die auf der Oberfläche des Destillats schwimmenden Öltropfen an die Wandungen des Halses gelangen; nach 10 Min. stellt man den Aggregatzustand der auf der Oberfläche des Destillats schwimmenden SS. fest, und zwar ob sie 1. eine feste, oder halbweiche, formlose M. bilden, oder ob sie 2. aus flüssigen runden Öltropfen bestehen. Das Destillat wird in der mit Glasstopfen verschlossenen Vorlage durch 4—5-maliges Umkehren desselben, unter Vermeidung starken Schüttelns, gemischt und 100 ccm zur Best. der REICHERT-MEISSL-Zahl (RMZ.) abfiltriert. Das hierzu benutzte Filter von 8 cm Durchmesser wird durch Anfeuchten im Trichter und Trocknen zum glatten Anliegen an den Wandungen gebracht; es wird nach dem Abfiltrieren des wss. Destillats und Abtropfenlassen des Restes des letzteren 3 mal nacheinander mit je 15 ccm W. gewaschen. Mit diesem Waschwasser wird vorher 3 mal nacheinander zuerst das Kühlrohr, dann der Mafscylinder und zuletzt die 110 ccm-Vorlage nachgewaschen. Die l. S. ist so weit beseitigt, dafs 10 ccm des zuletzt abfliefsenden Waschwassers durch einen Tropfen $^1/_{10}$-n. $Ba(HO)_2$ neutralisiert werden. Dieselben Nachspülungen werden in gleicher Weise 3 mal mit je 15 ccm neutralem 90%igen A. wiederholt, wobei Verluste der Fl. zu vermeiden sind; das Filter wird erst dann von neuem gefüllt, wenn die vorangegangene Fällung durchfiltriert ist. Das gesamte alkoh. Filtrat wird nach Zusatz von Phenolphtaleïnlsg. mit $^1/_{10}$-n.

$Ba(HO)_2$ titriert. Die Zahl der hierbei verbrauchten ccm Lauge stellt die mit der vorher gefundenen RMZ. korrespondierende nBZ. (d. h. *„neue Buttersahl"*) dar.

In Kürze beruht somit das neue Verf.: 1. auf Best. der RMZ., 2. auf Best. der nBZ. und 3. Festsellung des Aggregatzustandes der ungel. auf der Oberfläche des Destillats schwimmenden flüchtigen Fettsäuren bei 15°. Eine grofse Anzahl von Bestst. ergab, dafs bei reinen Butterfetten sich die nBZ. mit der ansteigenden RMZ. erhöht; bei RMZ. 20—30 liegen die nBZ. innerhalb der Grenzen von 1,3—3,0. Zusätze von 10% Kokosnufsfett erhöhen die nBZ. im Mittel um ca. 1,0, 15% Zusatz um 1,6 und 20% um 2,1. Die nBZ. der Butter wird durch Zusatz von 1% Kokosnufsfett ca. um 0,1 erhöht; dies trifft zu bis zu 20% des letzteren Zusatzes. Darüber hinaus findet eine stärkere Erhöhung der nBZ. statt. Vf. hat für die qualitative Beurteilung die beiden korrespondierenden Zahlen der 34 untersuchten Butterproben in abgerundete Gruppen zusammengefafst und tabellarisch die höchst zulässige nBZ., die der RMZ. der Butter entspricht, aufgeführt.

Da durch den Zusatz von 1% Kokosnufsfett zur Butter die nBZ. im Mittel um etwa 0,1 erhöht wird, so läfst sich dadurch der %-Gehalt dieses Fettes ungefähr ermitteln, worüber die vom Vf. aufgestellten Tabellen Aufschlufs geben. Dieselben stellen zugleich Belege dafür dar, dafs man durch Vergleich der gefundenen RMZ. und nBZ. die Menge des Kokosnufsfettes in der Butter annähernd berechnen kann.

Durch den Aggregatzustand der unl. flüchtigen SS. wird angezeigt, ob reine, oder mit 10% und mehr Kokosfett gemischte Butter vorliegt. Reine Butter liefert entweder flüssige oder mehr oder weniger erstarrte Öltropfen, mit Kokosfett (über 10%) vermischte Butter nicht mehr erstarrende Öltropfen; es beruht dies darauf, dafs das Kokosfett grofse Mengen von Caprylsäureglyceriden enthält. — Besonders die qualitative Seite des neuen Verf. bewährte sich bei Nachprüfung in allen Fällen.

Andere Fette mit niedriger RMZ. ergaben folgende Werte:

Margarine	RMZ. 0,4, nBZ. 0,6	Schweineschmalz	
Sesamöl	RMZ. 0,7, nBZ. 0,45	+ 10% Kokosfett	RMZ. 2,0, nBZ. 1,9
Arachisöl	RMZ. 0,8, nBZ. 0,6	Schweineschmalz	
Baumwollsamenöl .	RMZ. 0,5, nBZ. 0,6	+ 20% Kokosfett	RMZ. 3,4, nBZ. 3,0
Schweineschmalz .	RMZ. 0,4, nBZ. 0,6		

Vf. bespricht die dem geschilderten Verf. ähnliche Methode von REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 142; C. **1901**. I. 479; Rev. intern. falsific. **14**. 89; C. **1901**. II. 835) und von WAUTERS (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **15**. 131; C. **1901**. I. 1346) u. von LEENT (Chemisch Weekblad **1903**. I. 17), die aber nicht den Ansprüchen nachkommen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 545—58. Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

Alexander Ellinger, *Einige strittige Punkte bei der quantitativen Indikanbestimmung. Entgegnung an J. Bouma und L. C. Maillard.* Vf. hält den Angriffen von BOUMA (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 356; C. **1903**. II. 808), sowie von L. C. MAILLARD gegenüber die Verwendbarkeit seines früher angegebenen Verf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 178; C. **1903**. I. 1443) aufrecht. Ferner bekämpft der Autor MAILLARDS Behauptung, dafs der aus Harn gewonnene Indigo von dem altbekannten verschieden sei, indem er z. B. monomolekular, das typische Prod. aber dimolekular sein soll. Vf. zeigt, dafs die gröfsere Löslichkeit des Harnindigos in Chlf. allein auf dem HCl-Gehalt des letzteren beruht, der ihm von der Oxydation des Indoxyls mit HCl + $FeCl_3$ anhaftet. Auch reinstes synthetisches Indigo ist in mit HCl gesättigtem Chlf. fast doppelt so ll. wie in neutralem und scheidet sich nach Entfernung der Salzsäure (z. B. durch Ausschüttlung mit W.) in festem Zustande aus

der $CHCl_3$-Lsg. aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 20—32. 20/2. [1/1.] Königsberg i. Pr. Universitätslab. f. med. Chemie u. experim. Pharmakologie.) NEUBERG.

Edmund Weis, *Über die Methoden zur Bestimmung von Alkaloiden in den gegenwärtigen Pharmakopöen und ihre Verwendbarkeit für die Neuausgabe (editio VIII.) der österreichischen Pharmakopöe.* Vf. erörtert bei den einelnen Drogen und den daraus hergestellten Präparaten die in einigen gegenwärtig geltenden Pharmakopöen vorgeschriebenen Methoden der Alkaloidbest. hinsichtlich ihrer event. Verwendbarkeit für die neue österreichische Pharmakopöe. (Z. Österr. Apoth.-V. **42**. 109—14. 30/1. 133—38. 6/2. 157—61. 13/2. 185—87. 20/2. Wien. Pharmakol.-pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Walther Feld, *Die Auswaschung des Cyans aus dem Gase. II.* (Forts. u. Schluſs von S. 766.) B. Die Verarbeitung des Ammoniakcyanschlammes. C. Die Rhodanbildung bei der Gewinnung des Cyans als Ammoniumferrocyanid. Aus den Verss. folgert Vf.: 1. Das vorliegende Ammoniakcyanwaschverf. liefert einen Cyanschlamm, welcher etwa zur Hälfte aus löslichem, zu einem Viertel aus unlöslichem Eisen-Cyanammoniumdoppelsalz und zu einem Viertel aus unlöslichem Eisencyanür besteht. — 2. Die Cyanwäsche unter Zuhilfenahme des im Gase enthaltenen Ammoniaks bietet die Gefahr, daſs entsprechend dem Sauerstoffgehalte des Gases Cyanverluste durch Rhodanbildung entstehen. Für Kokereien ist das Verf. demzufolge ausgeschlossen. — 3. Zur Verarbeitung des Ammoniakcyanschlammes sind besondere Vorsichtsmaſsregeln und eine fortgesetzte chemische Kontrolle erforderlich, welche nicht in den Rahmen des Gaswerkes hineinpassen. — 4. Die Form, in welcher der Ammoniakcyanschlamm gewonnen wird, ist eine für die weitere Verarbeitung ungeeignete und bedingt, daſs der dem Gaswerk sowohl aus der Ammoniakgewinnung wie aus der Cyanproduktenfabrikation zufliefsende Gewinn noch weiter geschmälert wird, als es bei anderen Verff. der Fall ist. — 5. Um den Wäscher möglichst zu entlasten und zum Zwecke der Erzielung eines für die Weiterverarbeitung im eigenen Werke möglichst geeigneten Cyanschlammes ist es zweckmäſsig, durch Verwendung einer dünneren Eisenvitriollsg. auf die Gewinnung von l. Ferrocyanammonium hinzuarbeiten. — 6. Der nach 5. gewonnene Ammoniakcyanschlamm wird am zweckmäſsigsten durch Auskochen mit Dampf unter Zusatz von Alkalien oder von Eisenverbindungen unter Gewinnung von teils flüchtigem, teils löslichem oder von ausschlieſslich löslichem Ammoniak ausgekocht, wobei ein gut filtrierbarer, hochprozentiger Cyanschlamm erhalten wird, welcher völlig frei von Ammoniak ist. — In einem Nachtrag bespricht Vf. die nach Abfassung seiner Arbeit erschienenen Unterss. von GUILLET (J. f. Gasbel. **46**. 129), sowie von DRORY (J. f. Gasbel. **46**. 143). (J. f. Gasbel. **47**. 157—59. 20/2. 179—84. 27/2.) ROTH-Breslau.

Johannes Paessler, *Über die Verwendbarkeit der Mangrovenrinde als Gerbmaterial.* Gegen den Vorschlag des Vfs., die Mangrovenrinde als Gerbmaterial zu verwenden (vgl. Collegium **1902**. 322), wird eingewendet, daſs diesem Gerbstoff überhaupt keine gerbende Wirkung zukomme, sondern daſs derselbe die Haut nur färbe, von dieser nicht gebunden werde und sich leicht wieder auswaschen lasse; ferner könne mit diesem Gerbmaterial kein günstiges Rendement erzielt werden. Vf. hat bei mehreren Rindsblöſsencroupons tücken Gerbeversuche mit Brühen ausgeführt, die ausschlieſslich aus Mangrovenrinde hergestellt worden waren. Die

Verss. ergaben, daſs die von anderer Seite aufgestellte Behauptung, der Gerbstoff des mit Mangrovenrinde gegerbten Leders lasse sich leicht auswaschen, nicht zutreffend ist. Es ist möglich, mit Mangrovenrinde Leder herzustellen, welche mindestens ebensogut durchgegerbt sind als mit reiner Eichenlohe gegerbte Leder. (Collegium **1904**. 15—16. 16/1. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. für Lederindustrie.)

ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12k. Nr. 149678 vom 13/2. 1901. [7/3. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 126241 vom 16/9. 1900; vgl. früheres Zus.-Pat. 148046, C. **1904**. I. 64.)

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roeſsler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle.* Es wurde gefunden, daſs das so sehr reaktionsfähige *Natriumamid* nicht allein auf feste Kohle (Pat. 148046) einwirkt, sondern daſs selbst sehr flüchtige kohlenstoffhaltige Verbb. auf gerade geschmolzenes, also etwas 120° zeigendes Natriumamid gegossen, heftig damit reagieren, indem in allen Fällen *Dinatriumcyanamid* entsteht. In dieser Weise reagieren z. B. Benzin, Benzol, Alkohol etc. Natürlich zeigen dampf- oder gasförmig durch geschmolzenes Natriumamid geleitete Kohlenstoffverbb. das gleiche Verhalten. Das Verf. der Patentschrift 148046 läſst sich daher auch in der folgenden Weise ausführen. In ein auf 400° erhitztes Bad von geschmolzenem *Natrium*metall (an dessen Stelle man auch die äquivalente Menge einer Natriumlegierung, z. B. einer *Bleinatriumlegierung*, nehmen kann) wird in raschem Strom ein Gasgemisch aus *Ammoniak* mit der äquivalenten Menge *Acetylen* geleitet. Die B. von Natriumcarbid nach MATIGNON (C. **97**. I. 966) ist bei diesen Temperaturen ausgeschlossen; vielmehr zerlegt sich das Acetylen in Wasserstoff, welcher entweicht, und Kohlenstoff, welcher in fein verteilter Form abgeschieden wird und in dieser Form mit dem jeweils gebildeten Natriumamid unter B. von Dinatriumcyanamid reagiert. Mit fortscheitender Operation muſs man mit der Temperatur allmählich in die Höhe gehen bis zu etwa 550°. Ist alles Metall in *Natriumcyanamid* (Dinatriumcyanamid) übergeführt, so wird die Temperatur gesteigert bis auf etwa 750—800° und nunmehr die berechnete Menge Kohle entweder in fester oder gasförmiger Form zugeführt behufs Überführung des Cyanamids in *Cyanid*. Anstatt Acetylen können natürlich auch andere gasförmige oder auch vergasbare fl. oder feste KW-stoffe verwendet und dieselben in geeigneter Form zunächst dem Metallbad und im zweiten Teil des Prozesses dem Cyanamid behufs Umwandlung in Cyanid zugeführt werden.

Kl. 12e. Nr. 149577 vom 17/10. 1901. [11/3. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 136009 vom 17/10. 1901; vgl. C. **1902**. II. 1228.)

Carl Dreher, Freiburg i/B., *Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Titansäure in Milchsäure, bezw. von Verbindungen der Titansäure mit Milchsäure.* Gemäſs Patentschrift 136009 ist Titansäure in Milchsäure viel schwerer l. als in Oxalsäure oder Salzsäure. Es wurde nun gefunden, daſs in Ggw. von Alkalilaktaten oder Erdalkalilaktaten die Lsg., des frisch gefällten Titansäurehydrats in Milch-

säure etwas leichter vor sich geht. Man erhält aber klare Lsg. von selbst frisch gefälltem Titansäurehydrat in Milchsäure auch in Ggw. von milchsauren Salzen nicht, wenn nur die Menge Milchsäure und milchsaures Alkali- oder Erdalkali angewendet wird, wie sie der Menge Oxalsäure in den bekannten Titansäurealkalioxalaten entspricht, also mit 2 Mol. Milchsäure und 2 Mol. Milchsäure als milchsaures Alkali oder milchsaures Erdalkali, so lange in verd. Lsg. gearbeitet wird, sondern daſs zur vollkommen klaren direkten Lsg. der Titansäure mit verd. Lsgg. der Milchsäure und milchsauren Salzen annähernd das Doppelte an Milchsäure und milchsauren Salzen erforderlich ist. Die durch Eindampfen der Lsgg. gewonnenen sauren Prodd. sind sehr hygroskopisch; sie können durch Alkalien etc. in neutrale Lsgg., bezw. Salze übergeführt werden, die je nach der Alkalimenge annähernd den Formeln $TiO_2(C_3H_6O_3)(C_3H_5O_3)_2M_3$ oder $TiO_2(C_3H_5O_3)_4M_4$ entsprechen.

Kl. 12e. Nr. 149748 vom 1/8. 1902. [10/3. 1904].

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde.* Es wurde gefunden, daſs sich p-Halogen-o-nitrobenzaldehyd in bequemer Weise aus dem *p-Amino-o-nitrobenzaldoxim* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1234; C. **1902**. I. 1001) herstellen läſst, wenn man es mit wss. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und Eisenchlorid zum Sieden erhitzt. Es findet alsdann Abspaltung der Oximgruppe und gleichzeitig Ersatz der Aminogruppe durch Chlor, bezw. Brom statt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd*, F. 67—68° (Patentschrift 128727; C. **1902**. I. 552). Das Phenylhydrazon dieses Aldehyds schm. bei 176—177°, das Semicarbazon bei 269—270°. *p-Brom-o-nitrobenzaldehyd*, $C_7H_4O_3NBr$, schm. bei 97—98°; sein Phenylhydrazon bei 181—182°.

Kl. 12e. Nr. 149749 vom 1/8. 1902. [12/3. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 149748 vom 1/8. 1902; vgl. vorstehend.)

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde.* Gemäſs dem Hauptpatent wird die Umwandlung des o-Nitro-p-aminobenzaldoxims in p-Halogen-o-nitrobenzaldehyd durch Erhitzen in halogenwasserstoffsaurer Lsg. mit Eisenoxydsalz bewirkt. Diese Rk. kann möglicherweise so vor sich gehen, daſs aus dem intermediär freiwerdenden Hydroxylamin durch die oxydierende Wirkung der Eisensalze salpetrige S. gebildet wird, die dann ihrerseits diazotierend auf die Aminogruppe einwirkt. Hiervon ausgehend, wurde das Nitroaminobenzaldoxim durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverb. mit Mineralsäuren und Cuproverbb. in Halogennitrobenzaldehyd übergeführt. In der Patentschrift ist die Darst. von *p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd*, sowie diejenige von *p-Brom-o-nitrobenzaldehyd* ausführlicher erläutert. *p-Jod-o-nitrobenzaldehyd* schm. bei 110—111°, sein Phenylhydrazon bei 185°.

Kl. 22b. Nr. 149780 vom 19/3. 1903. [12/3. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Ungebeizte Wolle in reinen grünblauen bis reinblauen Tönen färbende Farbstoffe der Anthracenreihe werden erhalten, wenn man die durch Einw. von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf 1,5-, bezw. 1,8-Aminooxyanthrachinon erhältlichen Bromderivate mit aromatischen Aminen, besonders Anilin und p-Toluidin, kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodd. sulfoniert. Die als Ausgangsmaterial dienenden *1,5-, bezw. 1,8-Aminooxyanthrachinone* werden erhalten, wenn man *α-Anthrachinonmonosulfosäure* nitriert, die dabei erhaltenen *1,5- und 1,8-Nitroanthrachinonmonosulfosäuren* reduziert und die entsprechenden *1,5- und 1,8-Aminoanthrachinonmonosulfosäuren*

durch Erhitzen mit Erdalkalien unter Druck in die nicht erheblich voneinander verschiedenen Aminooxyanthrachinone überführt. Beim Bromieren liefern sie *Brom-1,5-, bezw. 1,8-aminooxyanthrachinone*, braunrote bis orangerote Pulver, unl. in W., swl. in indifferenten Lösungsmitteln.

Zur Gewinnung des Kondensationsprod. mit p-Toluidin wird das Bromderivat mit der fünffachen Menge *p-Toluidin* so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis eine weitere Zunahme der Farbstoffbildung nicht mehr zu bemerken ist. Die ursprüngliche Orangefarbe der Schmelze geht hierbei durch ein schmutziges Olivbraun in Grünblau über. Durch Zusatz von A. zur Schmelze wird der Farbkörper in dunklen Kristallen abgeschieden. Er gibt mit kons. Schwefelsäure eine grüne Lsg., die durch Zusatz von Borsäure blau wird. In den meisten indifferenten Lösungsmitteln ist der Körper swl. und kristallisiert zum Teil aus Pyridin oder Chlorbenzol in dunkelblauen Nadeln. In Anilin löst er sich mit grünblauer Farbe. Zur Darst. der Sulfosäure löst man das Kondensationsprod. in rauchender Schwefelsäure von 10% SO_3-Gehalt. Das Kondensationsprod. mit Aceton verhält sich im wesentlichen gleich.

Kl. 22e. Nr. 149989 vom 29/5. 1902. [11/3. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo. Bromindigo* läßt sich nun auch bei Anwesenheit von W. (vergl. Pat. 149941; C. **1904**. I. 848) darstellen, wenn man die Bromierung in Anwesenheit von kons. *Chlorwasserstoff-* oder *Bromwasserstoffsäure* ausführt. — Für die Darst. u. die Eigenschaften gilt das bei Pat. 149941 Gesagte: bei der Bromierung kann man auch Überträger, wie Eisenchlorür, zusetzen. Auch kann das Brom aus der bei der Bromierung entstehenden Bromwasserstoffsäure durch Elektrolyse in Freiheit gesetzt und für die Bromierung nutzbar gemacht werden.

Kl. 22f. Nr. 149203 vom 18/2. 1902. [10/3. 1904].

Fritz Projahn in Stolberg II bei Aachen, *Verfahren zur Herstellung von Ultramarin oder anderen aus einem Schmelz-, Glüh- oder Vergasungsprozeß hervorgehenden Produkten.* Die Ausgangsmaterialen für *Ultramarin* oder andere Reaktionsgemische werden in Chamottetiegel gefüllt, worauf letztere in aus Eisen, bezw. an den heißesten Stellen aus Chamotte bestehende, von außen beheizte stehende Schächte eingeführt werden. Der mittlere Teil der Kanäle ist der heißeste und dient als Reaktionsraum, der obere Teil dient als Vorwärm-, der untere Teil als Kühlraum. Ist der Betrieb im Gange, so werden die Tiegel des Reaktionsraumes in den Kühlraum, die Tiegel des Vorwärmraumes in den Reaktionsraum gleiten gelassen, während der Vorwärmraum mit frischgefüllten Tiegeln von oben her beschickt wird. Diese Bewegung der Tiegel geschieht mit Hilfe hydraulisch oder mit Preßluft getriebener Kolben oder auch mit Hilfe von Zahnstangen; die Reaktionsgase werden aus den Schächten abgeführt. Außer für die Ultramarinfabrikation läßt sich die neue Vorrichtung auch verwenden für: die Reduktion von Salzen, wie z. B. die Herst. von *Sulfiden* aus Sulfaten mittels festen Kohlenstoffs oder mittels reduzierender Gase; die *Reduktion von Metalloxyden* mittels festen Kohlenstoffs oder mittels reduzierender Gase; die *Vergasung von Brennstoffen* oder anderen destillierbaren Körpern wie z. B. *Schwefel* etc.; die Entfernung von chemisch gebundenem W.; die *Absorption von Gasen, z. B. des Stickstoffs durch Calciumcarbid* oder anderen denselben oder ähnlichen Zwecken dienenden Körpern.

Schluß der Redaktion: den 7. März 1904.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 80.—
— Illustr. Lexikon d. Verfälschungen. 2 Bde. Hfz. (85 ℳ.) ℳ 25.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständig. Expl. Selten. ℳ 110.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 115.—
— dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 128.—
Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 50.—
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—7. 1887—1901. Hfzbde. (298 ℳ.) ℳ 210.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

(I. vol.: LVI et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. vol.: 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Les mémoires originaux de C. de Marignac (— sur les poids atomiques des corps simples, recherches cristallographiques, sur la chaleur spécifique des solutions salines etc. —) publiés à l'origine principalement dans les Archives des sciences physiques et naturelles de Genève, dans les Annales des Mines, dans les Annales de Chimie et de Physique etc., sont peu accessibles aux recherches des Chimistes, c'est pourquoi à la demande de plusieurs savants, ils ont été réunis en volumes.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige

richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

Visitkarten für Chemiker

100 St. ff. lithograph. i. Kästchen **Mk. 1.20.**

Theodor Kaiser, Berlin I2. Muster gr.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Wir erlauben uns auf diese interessante Arbeit des kürzlich verstorbenen Verfassers neuerdings hinzuweisen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Lager-Kataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Kataloge gratis und franko gesandt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Paul Bunge,

Hamburg, Ottostrasse 13.

Mechanisches Institut

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Waagen

in garantirt vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen.

Schnellstschwingende Waagen für Chemiker.

Preislisten kostenfrei.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 13. S. 911—976.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in **Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.**

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomson (J. J.), Struktur des Atoms 911.
Brunner (E.), Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 911.
Haber (F.), Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 912.
Wegscheider (R.), Ausnahmen von der Phasenregel, besonders bei optisch aktiven Körpern 913.
Byk (A.), Ausnahmen von der Phasenregel 913.
Van Laar (J. J.), Unabhängige Bestandteile 913.
Bakker (G.), Gesetz der geraden Mittellinie. Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Größen 913.
Vaubel (W.), Molekulargröfse der Verbb. in flüssigem Zustande 914.
Hulett (G. A.), Löslichkeit und Korngröfse 914.
Thovert (J.), Diffusion und Viskosität 914.
Sauer (L.), Bezugselektroden 915.
Berndt (G.), Selenzellen 915.
Eversheim (P.), Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustand 916.
Townsend (J. S.), Ionenladungen 916.
Richardson (O. W.), Löslichkeit und Diffusion in Lsg. von dissociierten Gasen 916.
Lummer (O.), Klärung der neuesten Verss. von R. Blondlot über die n-Strahlen 917.
Solvay (E.), Spezifische Potentialisierung und Konzentrierung der Energie 917.
Rausch v. Traubenberg (H. Frh.), Absorption der Emanation des Freiburger Leitungsw. und der Radiumemanation durch verschiedene Fll. 917.
Oddo (G.) und Tealdi (M.), Kryoskopisches Verhalten der Halogenverbb. der Elemente in Lsg. mit Phosphoroxychlorid 918.
Charabot (E.) u. Rocherolles (J.), Dest. 918.

Anorganische Chemie.

Van Laar (J. J.), Dampftension von flüssigen Gemischen 919.
Defacqz (E.), Fluoride, Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide der Erdalkalimetalle 919.
Dewar (J.) und Jones (H. O.), Rkk. von Nickelcarbonyl mit den Halogenen und anderen anorganischen Substanzen 919.

Joly (J.), Bewegung des Radiums im elektrischen Felde 919.
Granger (A.), Kadmiumarsenid 919.
Weinland (R. F.) und Knöll (W.), Chlorierte Molybdänate und die ihnen zu Grunde liegende Säure 920.

Organische Chemie.

Oddo (G.) und Mameli (E.), Trichloräthyläther-1,2,2 920.
Oddo (G.) und Cusmano (G.), n-Propyläther und seine direkten Chlorierungsprodd. 922.
Ries (A.), Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate 922.
Holroyd (G. W. F.), Magnesiumoxybromid 924.
Harries (C.) und Reichard (P.), Neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde 924.
Titherley (A. W.) und Spencer (J. F.), Kondensation von Furfuraldehyd mit Natriumsuccinat 925.
Blanc (G.), Synthese der α,α-Dimethylglutarsäure und α,α-Dimethyladipinsäure 925.
Fittig (R.), Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Atikonsäuren 925.
Fittig (R.) und Scheen (O.), Umwandlung der Methylparakonsäure in die Methylitakonsäure und Vers. zur Gewinnung der Methylatikonsäure 927.
Fittig (R.) und Friedmann (W.), Derivv. der Dimethylatikonsäure 927.
Fittig (R.) u. Breslauer (A.), Derivv. der Phenylatikonsäure 928.
Fittig (R.) und Jehl (P.), Isomere Phenylparakonsäuren 928.
Fittig (R.) und Rieche (A.), Umlagerungen der Diphenylitakonsäure 929.
Fittig (R.), Oxydation der Ita-, Ati- und Mesakonsäuren und Einw. von Brom auf die Itakonsäuren 930.
Fittig (R.) und Schwärtzlin (A.), Oxydation der Dimethylitakonsäuren und Dimethylatikonsäure 931.
Fittig (R.) und Simon (J.), Oxydation der Hexylitakonsäure und Hexylatikonsäure 931.
Fittig (R.) und Dannenberg (W.), Oxydation der Methyl- und Äthylmesakonsäure 932.
Fittig (R.) und Scheen (O.), Einw. von Brom auf die Methyl- und Isobutylitakonsäure 932.
Fittig (R.) und Kraencker (J.), Isobutylakonsäure 933.
Morrell (R. S.) und Hanson (E. K.), Spaltung der α,β-Dioxybuttersäure in ihre optisch aktiven Konstituenten 933.
Lindet (L.), Inversion des Zuckers 934.
Stern (A. L.), Sog. Hydrozellulose 934.
Fawsitt (Ch. E.), Beziehung zwischen der chemischen Zus. einiger organischer Substanzen und der Dichte ihrer Lgg. 935.
Dixon (A. E.), Organische Phosphorverbb. 935.
Jaeger (F. M.), Molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen 936.
Cohen (J. B.) und Miller (J.), Oxydation der Mono- und Dichlortoluole 937.
Klages (A.) u. Sautter (R.), Optisch aktive Benzol-KW-stoffe 937.
Jones (H. O.), Optisch aktive Stickstoffverbb. d- und l-Phenylbenzylmethylammoniumsalze 938.
Chattaway (F. D.) und Wadmore (J. M.), Derivv. hochsubstituierter Aniline 938.
Bertrand (G.), Einw. der Lakkase auf Guajakol 939.
Dewar (J.) und Jones (H. O.), Rk. von Nickelcarbonyl mit aromatischen KW-stoffen in Ggw. von Aluminiumchlorid. Synthese von Aldehyden und Anthracenderivv. 939.
Bülow (C.) und Koch (B.), Phtalylbenzoylaceton 939.
McKenzie (A.), Esterifizierung von r-Mandelsäure durch Menthol und Borneol 940.
Millosevich (F.), Kristallform einiger optisch aktiver Substanzen und besonders einer optisch aktiven partiell racemischen Verb. 941.
Willstätter (R.) und Kahn (W.), Aromatische Betaine 941.
Harries (C.), Rkk. ungesättigter Ketone 943.
Harries (C.) u. Gollnitz (F.), Aromatische, α,β-ungesättigte Ketone 944.
Harries (C.) und Tietz (H.), Einw. von salpetriger S. und Salpetersäure auf α,β-ungesättigte aromatische Oximidoverbb. 945.
Harries (C.) und Mills (W. S.), Einw. der Oxyde des Stickstoffs auf Oximidoverbb. 946.
Harries (C.) und Warunis (Th. St.), α- und β-Cuminalbutanon 946.
Harries (C.) und Stähler (A.), Autoxydationsprodd. der Carvone 947. — Eucarvon 948.
Minguin (J.), Äthylidenkampfer. Äthylhomokampfersäure 948.
Tardy (E.), Äth. Boldoöl 949.
Hell (C.), B. von Stilben, Mono-4-methoxystilben und α-Methylstilben 949.
v. Braun (J.), Basische Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe 949.
v. Braun u. Röver (E.), Malachitgrün 950.
Bistrzycki (A.) und Gyr (J.), Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären SS. mittels konz. Schwefelsäure (Darst. von Diphenyl-p-tolylcarbinol) 951.
Geipert (R.), Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen 952.
Kipping (F. St.) u. Salway (A. H.), Anordnung der mit dem dreiwertigen Stickstoffatom verbundenen Gruppen im Raum 954.
Herzig (J.) und Pollak (J.), Brasilin und Hämatoxylin 955.
Plancher (G.) und Albini (S.), Synthese von Furankörpern aus Chloracetaldehyd 955.
Acree (S. F.), Darst. von Phenylurazol aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid 956.

Fosse (R.), Vereinigung der Dinaphtopyrylsalze mit aromatischen dialkylierten Aminen 957.
Jowett (H. A. D.), Konstitution des Epinephrins 957.
Abderhalden (E.), Monoaminosäuren des Salmins 957.
Scheermesser (W.), Pepsinglutinpepton 958.

Physiologische Chemie.

Desmoulière (A.), V. von Salicylsäure in Violaceen, im Ringelkraut, in den Kirschen und Vogelkirschen 958.
Mastbaum (H.), Aufbewahrung von Oliven von der Ernte bis zur Verarbeitung 959.
Abelous (J. E.) u. Aloy (J.), Existenz einer oxydierend-reduzierend wirkenden Diastase bei Pflanzen 959.
Loeb (J.), Einfluß der Hydroxyl- und Wasserstoffionen auf die Regeneration und das Wachstum der Tubularien 960.
Charabot (E.) und Hébert (A.), Entw. der Terpenverbb. in den Pflanzen 960.
Gley u. Richaud, Sterilisierung von gelatinösem Serum 961.
Gessard (C.), Pigment der Nebennieren 961.
Stoklasa (J.), Černý (F.), Jelínek (J.), Šimaček (E.) und Vítek (E.), Alkoh. Gärung im Tierorganismus und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Tiergeweben 961.
Bohr (Ch.), Hasselbalch (K.) u. Krogh (A.), Einfluß der Kohlensäurespannung auf die Sauerstoffaufnahme im Blute 962.
Lewin (L.), Entstehung von Vergiftungen, insbesondere der Phosphorvergiftung 962.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Richet (Ch.), Einw. der Strahlen des phosphoreszierenden Schwefelcalciums auf die Milchsäuregärung 963.
Desmots (H.), Darst. von Acetylmethylcarbinol durch die Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus 963.
White (H. C.), Chemische und physikalische Eigenschaften des sog. „mad-stone“ 963.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Letts, Blake (R. F.) und Totton (J. S.), Reduktion von Nitraten im Kanalw. 963.
Dugast (J.), Algerische Olivenöle 964.
Henseval (M.) u. Deny (M.), Eigenschaften des Olivenöls, das zur Herst. von geräucherten Sprottkonserven gedient hat 964.
Daniel (L.) und Laurent (Ch.), Einfluß des Pfropfens des Weinstocks 965.

Mineralogische und geologische Chemie.

König (G. A.), Künstliche Darst. von Kristallen des Mohawkits, des Domeykits, des Argentodomeykits, des Stibiodomeykits, des Keweenawits und anderer Arsenide 965.
Donau (J.), B. von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom 966.
Irving (J. D.), Wolframit in den Black-Hills, Süd-Dakota 966.
Clarke (F. W.) u. Steiger (G.), Einw. von Chlorammonium auf Säuren 967.
Stefanović (S.), Auripigment von Allchar in Makedonien 967.
Warth (H.), Gibbsit (Hydrargillit) von den Palni-Hills im südlichen Indien 967.
Branner (J. C.), Zink- und Bleilagerstätten von North-Arkansas 967
Coomára-Swámy (A. K.), Kristallinische Kalke von Ceylon 967.

Analytische Chemie.

Sodeau (W. H.), Best. unverbrannter Bestandteile in Rauchgasen 968.
Haber (F.) und Schwenke (H.), Elektrochemische Best. der Angreifbarkeit des Glases 969.
Arnold (C.) und Mentzel (C.), Best. des freien Jods in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten 969.
Garnier (L.), Natriumhypobromit in statu nascendi macht nicht allen Stickstoff aus Harnstoff frei 969.
Guérin (G.), Unterscheidungsmerkmal der Kobalt- und Nickelsalze 970.
Burman (S.), Titanbest. in Eisenerzen 970.
Schwalbe (C.), Liebermannsche Thiophenrk. 970.
Dennstedt (M.) und Rumpf (Th.), Best. der anorganischen Bestandteile in menschlichen Organen 971.
Ertel (F.), Rippersche Methode zur Erkennung der Milch von kranken Tieren 971.
Adler (O. und R.), Verhalten organischer Verbb. gegenüber Blut, mit besonderer Berücksichtigung des Nachw. von Blut 972.
Arnold (C.) und Mentzel (C.), Unters. von Fleischextrakt und Hefeextrakt 972.
Merk (B.), Nachw. von Anästhesin in Cocain 973.
Pontio, Handelsanalyse von Kautschukwaren 973.

Patente.

Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Darst. leicht verdaulicher Schlempen 974*.
Ditz (H.) und Margosches (B. M.), Darst. von Chlor aus Salzsäure und Luft, bezw. Sauerstoff 974*.
The Ampère Elektro-Chemical-Compagnie, Darst. von Cyaniden 974*.
Feld (W.), Darst. von Bariumoxyd und Cyaniden, bezw. Rhodanaten 974*.
Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Darst. eines wohlriechenden Sesquiterpenalkohols 975*.
Ritsert (E.), Darst. von Verbb. aromatischer Aminocarbonsäureester mit Benzolsulfosäuren 975*.

Deutsche Wachwitzmetall-Akt-Ges., Darst. von mit Aluminiumbronze überzogenen Kupferblechen oder -körpern 975*.
Falk (A.), Verminderung des Nikotingehaltes gebrauchsfertiger Tabakfabrikate 975*.
Schrader (R.), Reinigen von Rohstärkemilch durch Centrifugieren 976*.
Kindscher (H.), Darst. löslicher Stärke mit Hilfe von Chlorgas 976*.
Bibliographie 976.

Namenregister.

Abderhalden, E. 957.
Abelous, J. E. 959.
Acree, S. F. 956.
Adler, O. 972.
Adler, R. 972.
Albini, S. 955.
Aloy, J. 959.
Arnold, C. 969. 972.
Bakker, G. 913.
Berndt, G. 915.
Bertrand, G. 939.
Bistrzycki, A. 951.
Blake, R. F. 963.
Blanc, G. 925.
Bohr, Ch. 962.
Branner, J. C. 967.
Braun, J. v. 949. 950.
Breslauer, A. 928.
Brunner, E. 911.
Bülow, C. 939.
Burman, S. 970.
Byk, A. 913.
Černý, F. 961.
Charabot, E. 918. 960.
Chattaway, F. D. 938.
Clarke, F. W. 967.
Cohen, J. B. 937.
Coomára-Swámy, A. K. 967.
Cusmano, G. 922.
Daniel, L. 965.
Dannenberg, W. 932.
Defacqz, E. 919.
Dennstedt, M. 971.
Deny, M. 964.
Desmots, H. 963.
Desmoulière, A. 958.
Deutsche Wachwitzmetall-Aktien-Ges. 975.
Dewar, J. 919. 939.
Ditz, H. 974.
Dixon, A. E. 935.
Donau, J. 966.
Dugast, J. 964.
Ertel, F. 971.
Eversheim, P. 916.
Falk, A. 975.
Fawsitt, Ch. E. 935.
Feld, W. 974.
Fittig, R 925. 930.
Fosse, R. 957.
Friedmann, W. 927.
Garnier, L. 969.
Geipert, R. 952.
Gessard, C. 961.
Gley 961.
Gollnitz, F. 944.
Granger, A. 919.
Guérin, G. 970.
Gyr, J. 951.
Haarmann & Reimer, Chem. Fabr. z. Holzminden, G. m. b. H. 975.
Haber, F. 969. 912.
Hanson, E. K. 933.
Harries, C. 924. 943.
Hasselbalch, K. 962.
Hébert, A. 960.
Hell, C. 949.
Henseval, M. 964.
Herzig, J. 955.
Holroyd, G. W. F. 924.
Hulett, G. A. 914.
Irving, J. D. 966.
Jaeger, F. M. 936.
Jehl, P. 928.
Jelínek, J. 961.
Joly, J. 919.
Jones, H. O. 919. 938. 939.
Jowett, H. A. D. 957.
Kahn, W. 941.
Kindscher, H. 976.
Kipping, F. St. 954.
Klages, A. 937.
Knöll, W. 920.
Koch, B. 939.
König, G. A. 965.
Kraencker, J. 933.
Krogh, A. 962.
Laurent, Ch. 965.
Letts 963.
Lewin, L. 962.
Lindet, L. 934.
Loeb, J. 960.
Lummer, O. 917.
Mameli, E. 920.
Margosches, B. M. 974.
Mastbaum, H. 959.
Mc Kenzie, A. 940.
Mentzel, C. 969. 972.
Merk, B. 973.
Miller, J. 937.
Millosevich, F. 941.
Mills, W. S. 946.
Minguin, J. 948.
Morrell, R. S. 933.
Nernst 911.
Oddo, G. 918. 920. 922.
Plancher, G. 955.
Pollak, J. 955.
Pontio 973.
Rausch von Traubenberg, H. Frh. 917.
Reichard, P. 924.
Richardson, O. W. 916.
Richaud 961.
Richet, Ch. 963.
Rieche, A. 929.
Ries, A. 922.
Ritsert, E. 975.
Rocherolles, J. 918.
Röver, E. 950.
Rumpf, Th. 971.
Salway, A. H. 954.
Sauer, L. 915.
Sautter, R. 937.
Scheen, O. 927. 932.
Scheermesser, W. 958.
Schrader, R. 976.
Schwärtzlin, A. 931.
Schwalbe, C. 970.
Schwenke, H. 969.
Šimaček, E. 961.
Simon, J. 931.
Sodeau, W. H. 968.
Solvay, E. 917.
Spencer, J. F. 925.
Stähler, A. 947. 948.
Stefanović, S. 967.
Steiger, G. 967.
Stern, A. L. 934.
Stoklasa, J. 961.
Tardy, E. 949.
Tealdi, M. 918.
The Ampère Elektro-Chemic.-Compagnie 974.
Thomson, J. J. 911.
Thovert, J. 914.
Tietz, H. 945.
Titherley, A. W. 925.
Totton, J. S. 963.
Townsend, J. S. 916.
Van Laar, J. J. 913. 919.
Vaubel, W. 914.
Verein d. Spiritusfabrikanten in Deutschland 974.
Vítek, E. 961.
Wadmore, J. M. 938.
Warunis, Th. St. 946.
Warth, H. 967.
Wegscheider, R. 913.
Weinland, R. F. 920.
White, H. C. 963.
Willstätter, R. 941.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 21. März 1904.

12p. D. 13696. α- und β-Naphtisatin, Verfahren zur Darstellung von Derivaten des —; Zus. z. Anm. D. 13002. Dr. Camille Dreyfus und Henry Dreyfus, Basel. 18/12. 1902.

22a. B. 34562. o-Oxyazofarbstoff, Verfahren zur Darstellung eines — aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5/6. 1903.

22b. F. 18146. Oxazinderivate, Verfahren zur Darstellung von — der Anthrachinonreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 30/10. 1903.

22c. K. 26145. Trioxyphenylrosindulin, Verfahren zur Darstellung eines —; Zusatz zur Anm. K. 24311. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 16/10. 1903.

40a. R. 16400. Gemischte Schwefelerze, Verfahren zum Rösten —, insbesondere von kupferarmem Schwefelkies. Giovanni Rambaldini, Miniera di Boccheggiano, Ital. 22/2. 1902.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band I. **Nr. 13.** **30. April.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, *Struktur des Atoms.* Unter der Voraussetzung, dafs ein Atom aus einer Anzahl negativ geladener Korpuskeln bestehe, die sich in einer Sphäre gleichförmiger positiver Elektrisierung befinden, entwickelt Vf. Sätze über die Stabilität und die Oszillationsperioden einer Anzahl Korpuskeln, die in gleichen Abständen um einen Wirbel verteilt sind. Hierzu kommt die Erörterung der 2. Frage, in welcher Weise die Anordnung der Korpuskeln die Eigenschaften eines Atoms bestimmt. In Bezug hierauf gelangt Vf. zu Resultaten, die mit der Reihenfolge der Elemente im *periodischen System* übereinstimmen. Als Beispiel dienen die zwei Reihen:

He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar,

wo das erste und das letzte Element ohne Valenz, das zweite ein einwertiges elektropositives, das vorletzte ein einwertiges elektronegatives ist etc. Wenn Atome wie die elektronegativen, in welchen die Korpuskeln sehr beständig sind, mit positiven Atomen, wo dieselben nicht so fest gehalten werden, zusammentreffen, so werden Korpuskeln zu den negativen übergeführt, woraus eine entgegengesetzte Ladung der Atome und ihre gegenseitige Anziehung folgt. Die Atome eines *radioaktiven Elements* sind durch hohe Geschwindigkeit der Korpuskeln charakterisiert, die nur langsam abnimmt und bei Erreichung eines bestimmten kritischen Wertes zu den bekannten radioaktiven Erscheinungen führen mufs. (Philos. Mag. [6] **7**. 237—65. 1/3. Cambridge.) MITTASCH.

Erich Brunner, *Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* (Vgl. **Nernst** S. 853.) Löst sich ein fester Stoff in einem Volumen von v ccm rein physikalisch auf, hat seine gesättigte Lsg. die Konzentration C und die sich sättigende, gut durchgerührte Lsg. zur Zeit t_1 die Konzentration c_1, zur Zeit t_2 die Konzentration c_2, so ist die Auflösungsgeschwindigkeit $A = \frac{v}{t_2 - t_1} \log \frac{C - c_1}{C - c_2}$. Die aufzulösende Substanz hat bei den Verss. des Vfs. fast stets dieselbe Oberfläche von 20 qcm und dieselbe Lage zum Rührer, so dafs die Resultate vergleichbar sind. Empirisch ergibt sich, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit der Potenz $^2/_3$ der Rührgeschwindigkeit proportional ist und so auf eine mittlere Rührgeschwindigkeit (von 150 Umdrehungen) umgerechnet werden kann. Für *Benzoesäure* ergibt sich das so umgerechnete A bei 20° zu 2,30, bei 30° zu 3,35 (Temperaturkoeffizient 5%). Nach der Theorie von NERNST wäre die Dicke der gesättigten, der festen S. adhärierenden Schicht bei 20° 0,02 mm. Es kommt bei Verss. in heterogenen Systemen sehr auf die Art der Bewegung der Fl. an; um mit anderen Apparaten oder Versuchsanordnungen vergleichbare Resultate zu erhalten, müfste der App. daher geeicht werden; z. B. durch die Best. der Auflösungsgeschwindigkeit der Benzoesäure.

Ändert der gel. Stoff seinen Molekularzustand, z. B. durch Hydratation, so kann ein langsamer Verlauf der Hydratation bewirken, daſs die Auflösung nicht nur von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, und obige einfache Gleichung nicht gilt. Die Abhängigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System von der Rührgeschwindigkeit kann zeigen, wie sich der Anteil der Geschwindigkeit chemischer Prozesse am zeitlichen Verlauf zu dem der Diffusionsgeschwindigkeiten verhält. Findet eine (schnell verlaufende) Ionenrk. zwischen einem festen und einem gel. Stoff statt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit, mit der der gel. Stoff zur Grenzfläche diffundiert, und der „Aufsenkonzentration" des gel. Stoffes proportional. Die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers *S* (z. B. Benzoesäure) in reinem W. muſs zugleich die Reaktionsgeschwindigkeit einer gesättigten Lsg. von *S* mit einem festen Körper (z. B. MgO) sein, an dessen Oberfläche die Konzentration von *S* praktisch Null ist. Das findet der Vf. durch das Experiment bestätigt. Essigsäure diffundiert schneller als Benzoesäure, ist aber schwächer dissociiert; sie löst *MgO* rascher, während sie nach der alten Anschauung, nach der die Konzentration der H'-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit regelt, langsamer lösen sollte. HCl löst MgO fünfmal so schnell als Benzoesäure. Das einfache Aufnehmen und Abgeben elektrischer Ladungen an der Grenzfläche von Leitern erster und zweiter Klasse verläuft momentan; löst sich ein Metall in S., und ist die Konzentration der H'-Ionen an der Oberfläche klein gegen die „Aufsenkonzentration", so hängt die Auflösungsgeschwindigkeit nur von der Diffusionsgeschwindigkeit der S. zur Grenzfläche ab, und ein Metall muſs sich ebenso schnell lösen wie ein Oxyd. Das findet Vf. in der Tat am Mg und MgO in HCl bei 20°; der Temperaturkoeffizient ist — aus bislang unbekannten Ursachen — beim Oxyd gröſser als beim Metall (5% gegen 2%). In Benzoesäure lösen sich basisches $MgCO_3$, MgO und Mg etwa gleich schnell. Die Verss. mit $Ca(OH)_2$ und Marmor geben schlechtere Resultate, beim $Ca(OH)_2$ sind die Abweichungen wegen der zu groſsen Löslichkeit aus der Theorie zu erklären.

Die Geschwindigkeit der elektrolytischen H_2-Entw. aus SS. muſs, wenn die Überführung von H' durch Salzzusatz verhindert und die H'-Konzentration an der Kathode klein gegen die Aufsenkonzentration gehalten wird, ebenso groſs sein wie die Auflösungsgeschwindigkeit von Metall oder Oxyd in derselben S.; das wird innerhalb der Fehlergrenzen für HCl und Benzoesäure gefunden. Vf. untersucht schlieſslich die Reduktionsgeschwindigkeit von J_2 in KJ-KCl-Lsgg. an Pt durch den elektrischen Strom und findet sie der Nernstschen Theorie gemäſs (fast) ebenso groſs wie die Auflösungsgeschwindigkeit von J_2 in den gleichen Lsgg.

Die Dicken der adhärierenden Schichten bei 20° und der mittleren Rührgeschwindigkeit berechnen sich für alle Körper (Benzoesäure, MgO, $CaCO_3$, Mg, J_2) zu 0,02—0,05 mm; mit zunehmender Rührgeschwindigkeit und steigender Temperatur wird sie kleiner. Gasentw. scheint nicht zu stören. Es kommt bei der Auflösung nicht auf die wahre Gröſse der Oberfläche, sondern auf ihre quadratischen Dimensionen an, falls die Unebenheiten nicht zu groſs werden. (Z. f. physik. Ch. 47. 56—102. 26/1. [Dissert. 1903.] Göttingen. Phys.-Chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

F. Haber, *Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* Nach Nernst (S. 853) ist bei Kräften, die auf molekularen Abstand wirken, in heterogenen Systemen stets eine überaus schnelle Einstellung des Gleichgewichts zu erwarten. Die langsame Rk. zwischen W. und Glas kann dadurch erklärt werden, daſs man sich etwas W. im Glas gelöst denkt, und die Rk. in der Glasoberfläche langsam fortschreitet. Für den Angriff des Glases ist nicht die wss. Phase maſsgebend, da die Bestandteile des Glases im W. in anderen Verhältnissen vorhanden sind, als im Glase selbst. Das Glas setzt sich mit dem W. langsam um, wie das

von KOHLRAUSCH untersuchte reine Alkalisilikat. Konstitutive Veränderungen in heterogenen Systemen pflegen im Gegensatz zu den von BRUNNER (s. o.) studierten Umsetzungen langsam zu verlaufen. (Gesteinsverwitterungen, elektrische Reduktion von Chinon in Hydrochinon, von Nitrokörpern.) In solchen Fällen wird die Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs, als des langsameren, der Messung zugänglich, wie der Vf. schon früher entwickelt hat. (Z. f. angw. Ch. **1900**. 433. — C. **1900**. I. 1193.) (Z. f. Elektrochemie **10**. 156—57. 26/2. [25/1.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

Rud. Wegscheider, *Zu den Ausnahmen von der Phasenregel, besonders bei optischaktiven Körpern.* (Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn A. BYK.) (Z. f. physik. Ch. **45**. 465; C. **1903**. II. 1356.) Die Unterschiede in der phasentheoretischen Behandlung der optischaktiven Körper, wie sie BYK und der Vf. (Z. f. physik. Ch. **43**. 93; C. **1903**. I. 907) vornehmen, sind rein formal. Die Zahl der möglichen polymorphen Formen eines Stoffes darf nicht, wie BYK es tut, als klein angenommen werden; sie ist vielmehr sehr groſs, und damit wächst die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von vier Phasen bei einem unabhängigen Bestandteil. Eine mathematische Ableitung von BYK, daſs die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines solchen Quadrupelpunktes unendlich klein ist, hält Vf. für unzulässig; er berechnet analog nach BYK die Wahrscheinlichkeit, daſs eine Fl. gerade den Kp. 100° hat, und findet sie unendlich klein, während eine solche Fl., das W., tatsächlich existiert. Auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines kryohydratischen Punktes ist unendlich klein; daſs BYK seine Existenz für gewiſs hält, beruht auf einer petitio principii. (Z. f. physik. Ch. **45**. 697—99. 15/12. [Nov.] 1903. Wien. I. chem. Univ.-Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Alfred Byk, *Ausnahmen von der Phasenregel.* (Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn R. WEGSCHEIDER; s. vorst. Ref.) Vf. hält im Gegensatz zu WEGSCHEIDER zwei optische Isomere für thermodynamisch nicht identisch, hat aber gezeigt, daſs sie in gewissen Fällen trotzdem als eine einzige Phase gezählt werden müssen. Solange die Zahl der möglichen polymorphen Modifikationen eines Körpers endlich bleibt, ist die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines Quadrupelpunktes bei einem unabhängigen Bestandteil unendlich klein. Das Beispiel, mit dem WEGSCHEIDER die Unzulässigkeit jener mathematischen Ableitung des Vfs. nachweisen will, ist nicht zwingend. Die Wahrscheinlichkeit, daſs eine Fl. bei Atmosphärendruck genau einen ganzzahligen Kp. hat, ist in allen anderen Fällen tatsächlich unendlich klein. (Z. f. physik. Ch. **47**. 223—27. 9/2. 1904. [Dez. 1903.] Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

J. J. Van Laar, *Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile.* Einwände gegen R. WEGSCHEIDER (Z. f. physik. Ch. **45**. 496; C. **1903**. II. 1357). Ein System kann sich unter Umständen wie ein monovariantes verhalten, es kann auch zweckmäſsig sein, es als solches zu behandeln ($NH_4Cl \longrightarrow NH_3 + HCl$); es ist aber tatsächlich bivariant. Ein möglicherweise auftretender Stoff wird nur dann als Komponente behandelt, wenn seine Menge groſs genug ist, um das Gleichgewicht zu beeinflussen. Eine Komponentenfrage gibt es also nicht. (Z. f. physik. Ch. **47**. 228—30. 9/2. 1904. [20/12. 1903.] Hilversum.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Bakker, *Bemerkungen A. J. Batschinskis: I. Über das Gesetz der geraden Mittellinie. II. Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Gröſsen. Erwiderung hierzu.* I. Man kann nicht, wie BATSCHINSKI angibt (Z. f. physik. Ch. **41**. 6), das Gesetz vom geraden Durchmesser aus der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung und der Dampfdruckformel von A. DUPRÉ ableiten. Vielmehr ist die VAN DER WAALSsche Gleichung mit dem Satz vom

geraden Durchmesser unvereinbar. II. (vgl. Z. f. physik. Ch. **43**. 369; C. **1903**. I. 1109). Die vom Vf. 1888 abgeleitete Gleichung u. von BATSCHINSKI verbesserte Formel für die molekulare Verdampfungswärme gilt nur für unveränderliche Moleküle, nicht für den Ä. u. dergleichen Substanzen. (Z. f. physik. Ch. **47**. 231—32. 9/2.)
W. A. ROTH-Berlin.

Wilhelm Vaubel, *Molekulargröfse der Verbindungen in flüssigem Zustande.* Der Vf. stellt die Methoden, das Molekulargewicht von Fll. zu bestimmen, u. ihre Resultate bei einigen flüssigen Elementen, anorganischen u. organischen Verbb. zusammen. Die Methoden sind: a) RAMSAY-SHIELDS: EÖTVÖS etc.: Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung. b) J. TRAUBE: Kovolumen. c) LONGINESCU: Zusammenhang zwischen absol. Siedetemperatur, Dichte und Anzahl der Atome im Molekül. d) VAUBEL: Verdampfungswärme. e) VERNON: Kp. Die TROUTONsche Regel ist fortgelassen, weil ihre Konstante sehr inkonstant ist. Die verschiedenen Methoden geben nicht immer übereinstimmende Werte, was Vf. darauf schiebt, daß die in jede Berechnung eingehenden „Konstanten" etwas veränderlich sind. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 138—44. 10/2.)
W. A. ROTH-Berlin.

G. A. Hulett, *Löslichkeit und Korngröfse.* (*Erwiderung an Herrn Prof. F. Kohlrausch.*) KOHLRAUSCH bezweifelt (Z. f. physik. Ch. **44**. 199; C. **1903**. II. 275) die unter anderen vom Vf. (Z. f. physik. Ch. **37**. 385; C. **1901**. II. 162) festgestellte Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröfse. Vf. zeigt, wie das Gleichgewicht, die „normal gesättigte Lsg." bei $CaSO_4$ von beiden Seiten her erreicht werden kann, und wiederholt seine Messungen mit demselben Resultat. Da die kleinsten, löslichsten Teilchen durch Lösen und Waschen verschwinden, konnte KOHLRAUSCH nur „normal gesättigte Lsgg. erhalten. Bei 0° ist das Leitvermögen der „normal" gesättigten $CaSO_4$-Lsg. 0,001030, die Konzentration 12,90 Millimol im Liter. Beträgt die Löslichkeit eines Körpers 2% und mehr, so ist sie praktisch von der Korngröfse unabhängig, bei $CaSO_4$ (Löslichkeit 0,2%) kann die Vermehrung 20%, bei $BaSO_4$ sogar 80% betragen. Ohne Auswaschen und Dekantieren kann das Verschwinden der kleinsten Partikelchen sehr lange Zeit in Anspruch nehmen. Rotiert man das Lösungsmittel bei konstanter Temperatur über grofsen Partikeln, so erhält man schnell normal gesättigte Lsgg. (Z. f. physik. Ch. **47**. 357—67. 1/3. 1904. [8/8. 1903.] Ann Arbor Michigan-Univ.)
W. A. ROTH-Berlin.

J. Thovert, *Diffusion und Viskosität.* Die Diffusion von Phenol in verschiedenen Fll. steht in enger Beziehung zur Viskosität der betreffenden Fl. In der folgenden Tabelle ist unter D die Diffusionskonstante (ermittelt zwischen einer 1%ig. Phenollsg. und dem reinen Lösungsmittel) verzeichnet, unter τ die relative Viskosität (Ausflufszeit unter konstanten Verhältnissen).

Lösungsmittel	$D \cdot 10^5$	τ	$D \cdot \tau \cdot 10^4$
Äther (13,6°)	3,10	315	98
Schwefelkohlenstoff (13,3°)	2,44	405	99
Chloroform (13,8°)	1,50	660	99
Benzin (13,6°)	1,24	790	98
Methylalkohol (13,5°)	1,16	820	95
Wasser (14°)	0,72	1330	96
Äthylalkohol (13,5°)	0,59	1620	96
Terpentinöl (17°)	0,48	2020	97
Amylalkohol (15°)	0,155	5900	92
Glycerin mit 20% W. (16°)	0,0104	94000	98

Die Diffusionsgeschwindigkeit steht im umgekehrten Verhältnis zur Viskosität

der Fl., in welcher die Diffusion erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 481 bis 482. [22/2.*].) MITTASCH.

Ludwig Sauer, *Bezugselektroden.* Die verschiedenen Arten der Berechnung der elektromotorischen Kräfte von Ketten nach OSTWALD, NERNST, LEBLANC, LUTHER und HABER werden besprochen u. eine Reihe von Normal- oder Bezugselektroden auf ihre Reproduzierbarkeit untersucht. Vf. findet folgende Werte. Hg HgCl $^1/_1$-n. KCl 0,1 Millivolt; Hg HgCl $^1/_{10}$-n. KCl 0,2 Millivolt; Hg HgCl $^1/_1$-n. HCl 0,1 Millivolt; Hg HgCl $^1/_{10}$-n. HCl ca. 2 Millivolt; Hg Hg_2SO_4 $^1/_1$-n. H_2SO_4 ca. 0,1 Millivolt; Hg Hg_2SO_4 $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 0,1 Millivolt. Schüttelt man Hg und HgCl mit etwas KCl, so findet man anfangs Abweichungen von 1,5 Millivolt, die nach 5—6 Stdn. verschwinden; schüttelt man die gesamten Füllungsmaterialien miteinander kurze Zeit durch, so sind die Einstellungen sofort konstant. Der Einfluſs von Belichtung ist $<0{,}1$ Millivolt. Das Gleichgewicht $2HgCl \rightleftharpoons HgCl_2 + Hg$ stellt sich momentan her. HgCl zeigt bei feiner Verteilung eine 0,3 Millivolt entsprechende gröſsere Löslichkeit (ca. 10%); feines und grobes HgCl gleichen sich fast momentan aus. Die Reinigungsmethoden der Füllmaterialien und ihr Einfluſs auf die elektromotorische Kraft wird eingehend studiert; auf Reinheit des KCl ist sehr zu achten (KCl „KAHLBAUM" ÷ KCl KAHLBAUM II = 1,5 Millivolt!). Bei der Hg_2SO_4-Elektrode ist die Berechnung der Diffusionspotentiale unsicher. Vier verschiedene Elektroden werden miteinander kombiniert und die gefundene EMK. der vierten Kombination mit dem aus den drei anderen berechneten verglichen. Eine Differenz von 0,008 Volt scheint an der ungenauen Best. des Wertes $\pi(Hg)$—$^1/_1$-n. HCl zu liegen. Die angewandte Methode eines zyklischen Systems von Ketten kann vielleicht zu einer einwurfsfreien Best. der Diffusionspotentiale führen. Der Temperaturkoeffizient der Elektrode Hg Hg_2SO_4 $^1/_1$-n. H_2SO_4 beträgt zwischen 18 und 25° +0,0011 Volt pro Grad.

Unter der Annahme, daſs die EMK. der Hg HgCl $^1/_1$-n. KCl-Elektrode bei 18° gleich 0,560 Volt ist, findet der Vf. bei 18° für $\pi(Hg) - \pi(^1/_{10}$-n. KCl) + 0,612 Volt, $-\pi(^1/_1$-n. HCl) + 0,554 Volt, $-\pi(^1/_{10}$-n. HCl) + 0,611 Volt, $-\pi(^1/_1$-n. $H_2SO_4)$ + 0,962 Volt. (Z. f. physik. Ch. **47**. 146—84 9/2. 1904. [Jan. 1903.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Berndt, *Selenzellen.* Nach BIDWELL ist die Widerstandsabnahme von Selenzellen bei Belichtung auf chemische Prozesse zurückzuführen, die bei der üblichen Herstellungsweise der Zellen und der Geneigtheit des Se, mit verschiedenartigen Stoffen Verbb. einzugehen, niemals ausgeschlossen sind. Da Kohle in dieser Beziehung eine Ausnahme macht, stellte Vf. Selenzellen her, bei denen die Zuleitung des Stromes durch Kohlefäden erfolgte; das Se war chemisch rein. Die eine Zelle wurde nach dem Kristallisieren 5 Stunden auf 200° erhitzt, die andere sofort abgekühlt. Beide Zellen zeigten in gleicher Weise Lichtempfindlichkeit, und zwar fiel der Widerstand bei Belichtung durch eine 16-kerzige Glühlampe in 10 cm Entfernung im Laufe von 5 Minuten um 55%. Da auch eine Oxydation, wie weitere Verss. zeigten, ausgeschlossen war, so ist es nicht länger zulässig, die Widerstandsabnahme auf chemische Vorgänge zurückzuführen. Mit wachsender Wellenlänge nimmt die Empfindlichkeit ab. Bei Abhaltung von Temperaturstrahlung erlangen die Zellen ihren endgültigen Widerstand in 10—20 Minuten. Der Hauptabfall erfolgt in der ersten Minute, ebenso die Hauptzunahme nach Verdunkelung der Zelle. Wie schon ROSSE gefunden, ist die Empfindlichkeit proportional der Quadratwurzel aus der Intensität. Während Zellen auf Metalldrähten selbst bei konstanter Temperatur und gleichmäſsiger Behandlung ihren Dunkelwiderstand nicht konstant halten, tun dies die Zellen des Vfs. Gegen ungleichmäſsige und strapaziöse Behandlung sind sie allerdings auch empfindlich. — Zur Erklärung der Widerstands-

abnahme wird vorausgesetzt, daſs das kristallinische Selen in 2 Modifikationen existiert; durch Belichtung wird das dynamische Gleichgewicht zwischen beiden verschoben, kehrt aber bei Verdunklung auf den früheren Punkt zurück. (Physikalische Ztschr. 5. 121—24. 1/3. [Jan.] Breslau. Univ.) MITTASCH.

P. Eversheim, *Leitfähigkeit und Dielektrisitätskonstanten einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustand.* Die bisherigen Befunde über die Leitfähigkeiten von Lggg. oberhalb der kritischen Temperatur widersprechen sich, ebenso die Angaben über die Gleichheit der Dichten im kritischen Punkt. Vf. untersucht NH_3 und $Cu(NO_3)_2$ in NH_3, SO_2, Ä., H_2S und Cl_2 in einem kleinen, mit konzentrischen cylindrischen Elektroden versehenen Glasgefäſs, das geschüttelt werden kann; die Temperatur wird thermoelektrisch gemessen; um Deformationen zu vermeiden, wird auf das Gefäſs, das in einer drehbaren Bombe steht, von auſsen her derselbe Druck ausgeübt, der innen herrscht. Die Widerstände und Kapazitäten werden mit der NERNSTschen Form der WHEASTONEschen Brückenkombination gemessen. Die Isolation war vollkommen, auch das Glas leitete nicht u. gab nichts an die Lgg. ab. Alle Substanzen zeigen eine starke Änderung des molekularen Widerstandes und der DE. um den kritischen Punkt herum, was für einen Parallelismus zwischen beiden Gröſsen spricht. Eine Leitfähigkeit besteht noch oberhalb des kritischen Punktes; es findet ein kontinuierlichen Übergang statt. Bei ruhendem Gefäſs scheint der Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand bei gleichmäſsiger Temperatur nur allmählich einzutreten. Vom kritischen Punkt an ist erst die Möglichkeit für gleiche Dichte gegeben. Die vom Vf. ausgearbeitete Methode ist für eine weitere Unters. der Verhältnisse sehr geeignet. Die beim Schütteln des Gefäſses beobachteten Daten repräsentieren den wahren Gleichgewichtszustand. Der kritische Punkt ist also nur bestimmbar, wenn man z. B. durch Schütteln für vollvollkommenen Dichteausgleich sorgt. (Ann. der Physik. **13**. 492—511. 16/2. 1904. [22/11. 1903.] Bonn. Phys. Univ.-Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

John S. Townsend, *Ionenladungen.* Es wird eine kritische Übersicht über die zur Ermittlung der Ionenladung verwendeten Methoden und die damit erhaltenen Resultate gegeben. Die gefundenen Werte sind folgende:

Wert in elektrostatischen Einheiten	Verfahren zur Erzeugung der Ionen	Beobachter
$3{,}0 \cdot 10^{-10}$	In O durch Elektrolyse	TOWNSEND
$6{,}5 \cdot 10^{-10}$	Röntgenstrahlen	J. J. THOMSON
$6{,}8 \cdot 10^{-10}$	Ultraviolettes Licht	J. J. THOMSON
$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	Radium	J. J. THOMSON
$3{,}1 \cdot 10^{-10}$	Röntgenstrahlen	H. A. WILSON

Der Mittelwert (unter Auslassung des nicht völlig zuverlässigen $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ für Röntgenstrahlen) ist $4{,}1 \cdot 10^{-10}$, der wahrscheinlichste Wert der von WILSON. (Philos. Mag. [6] **7**. 276—81. Oxford.) MITTASCH.

O. W. Richardson, *Löslichkeit und Diffusion in Lösung von dissociierten Gasen.* Vf. hat gemeinsam mit NICOL und PARNELL eine Anzahl Verss. über die Diffusion von H durch Pt ausgeführt, welche ähnliche Resultate wie die Arbeit von WINKELMANN geliefert hat (s. Ann. der Physik [4] **6**. 104; C. **1901**. II. 678). Insbesondere wurde bestätigt, daſs sich der H_2 im Pt teilweise in Atome spaltet. In der vorliegenden Veröffentlichung werden diese Verhältnisse theoretisch behandelt, wobei die Löslichkeitsbeziehungen, die Diffusionsgeschwindigkeit und das Problem einer

chemischen Verb. des Gases mit dem Lösungsmittel erörtert wird. Es ergibt sich namentlich, daſs die Löslichkeit der Dissociationsprodukte vollständig durch die Löslichkeit der nichtdissociierten Substanz und die Dissociationskonstante bedingt ist. (Philos. Mag. [6] **7**. 266—74. 1/3.) MITTASCH.

O. Lummer, *Klärung der neuesten Versuche von R. Blondlot über die n-Strahlen.* Es wird ausgeführt, daſs eine groſse Zahl Beobachtungen BLONDLOTs über die n-Strahlen auf subjektiven Täuschungen beruhen können, die durch die eigentümlich verschiedene physiologische Funktion der Netzhautstäbchen und -zapfen bedingt sind. Da die Zapfen das Farbensehen, die Stäbchen die Empfindung des Hell oder Dunkel vermitteln, die Stelle des direkten Sehens aber nur mit Zapfen versehen ist, so können, wie an Beispielen gezeigt wird, bei geringer Helligkeit beide App. in einen Wettstreit treten, der es ermöglicht, eine Anzahl der BLONDLOTschen Verss. über Gestalts-, Helligkeits- und Farbenänderung der Leuchtfläche bei Bestrahlung und Abblendung (Bleischirm oder die Hand zwischen die analysierende Lichtquelle und die Quelle der n-Strahlen gebracht) ohne Benutzung irgend einer Strahlungsquelle nachzuahmen. Zur völligen Klarstellung des Wesens der „neckischen" n-Strahlen ist ein einwandfreier objektiver Nachweis zu verlangen. (Physikalische Ztschr. **5**. 126—28. 1/3. [22/1.].) MITTASCH.

Ernest Solvay, *Spezifische Potentialisierung und Konzentrierung der Energie.* Die unausgesetzte Energieproduktion seitens der Ra-Verbb. hat nach dem Vf. nichts auffallendes, wenn man berücksichtigt, daſs alle irdische Energie ein Teil der Sonnenenergie ist, die durch Strahlung verschiedener Art übermittelt wird. Die Körper haben eine ungleiche Rezeptivität für die einzelnen Strahlenarten, so daſs bestimmte Strahlen von gewissen Körpern oder Molekeln vorzugsweise potentialisiert (als latente Energie fixiert) werden. Phosphoreszierende und radioaktive Stoffe besitzen diese Fähigkeit der Potentialisierung und Konzentrierung der Energie im höchsten Maſse, die letzteren, indem sie die latente Strahlungsenergie der Umgebung ähnlich konzentrieren wie eine Sammellinse und sie alsdann wieder abgeben. Nach dieser Auffassung müſste eine um das Radiumpräparat angebrachte Schutzhülle eines Stoffes von noch höherer Rezeptivität für die Lichtstrahlen (AgCl?) die *Radioaktivität* beeinträchtigen oder aufheben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 495 bis 497. [22/2*.].) MITTASCH.

Heinrich Freiherr Rausch von Traubenberg, *Absorption der Emanation des Freiburger Leitungswassers und der Radiumemanation durch verschiedene Flüssigkeiten.* Bei wiederholtem Durchsaugen der in einem Zersetzungsapp. befindlichen Luft durch ein Wasserstrahlgebläse wurde die Leitfähigkeit der Luft beträchtlich erhöht, während zugleich die ionisierende Wirkung des W. abnahm; andererseits wurde durch stark aktive Gebläseluft inaktives W. wieder aktiviert. Petroleum, A., Bzl. können ca. 20mal stärker aktiviert werden als W.; inaktives Bzl. mit aktivem W. geschüttelt, entzieht diesem den ionisierenden Bestandteil nach Maſsgabe seines offenbar gröſseren Absorptionskoeffizienten. Die inaktiver Luft durch aktives W. zu erteilende Maximalleitfähigkeit zeigt eine völlige Analogie zu dem Absorptionsgleichgewicht eines Gases. Die mannigfach variierten Verss. führen zu der Vorstellung, daſs man es hier mit einer radioaktiven Emanation zu tun hat, welche wie ein Gas dem HENRY- oder DALTONschen Gesetz folgt. Im Anschluſs an die für Gase geltenden Gesetze kann man den Absorptionskoeffizienten verschiedener Fll. für die Emanation berechnen. Für das System W.-Luft wurden in 3 Verss. die Zahlen 0,36—0,33—0,34 gefunden. Verss. mit Ra-Emanation ergeben hinsichtlich der Absorption dasselbe Verhalten, wie es die Emanation des Leitungsw.

zeigte. So vermag 1 l Petroleum eine 25,2mal gröfsere Menge Ra-Emanation aufzunehmen, als 1 l W., während für die Emanation der Wasserleitung die Zahl 20,5 gefunden worden war. (Physikalische Ztschr. **5**. 130—34. 1/3. [18/1.] Freiburg. Phys. Inst. der Univ.) MITTASCH.

Giuseppe Oddo u. **Mario Tealdi**, *Kryoskopisches Verhalten der Halogenverbindungen der Elemente in Lösung mit Phosphoroxychlorid.* Im Anschluſs an die Unterss. von ODDO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 452; Gaz. chim. ital. **31**. II. 138; C. **1901**. II. 159. 965) und auch von WALDEN (Z. f. anorg. Ch. **25**. 209; C. **1900**. II. 1053), die seiner Zeit ODDO entgangen waren, haben Vff. ein gröfseres Versuchsmaterial zusammengetragen, das sie nach den acht Gruppen des natürlichen Systems einteilen, und aus dem sie folgende Schlüsse ziehen: Bei der vierten Gruppe findet man beim kryoskopischen Studium in $POCl_3$ bei den Halogenverbb. der beiden ersten Elemente ein einfaches Molekül wie in CCl_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$. $SnCl_4$ verbindet sich mit $POCl_3$, unter B. der Verb. $2SnCl_4 \cdot POCl_3$. Dieses Streben der Perhalogenverbb., sich direkt mit dem $POCl_3$ zu verbinden, kommt besonders den Elementen zu, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen den Metallen und den Metalloiden stehen. So wurden folgende Verbb. erhalten: $SbCl_5$, $POCl_3 \cdot 2SnCl_4$, $POCl_3 \cdot AlCl_3$, $POCl_3 \cdot BBr_3$, $POCl_3 \cdot 2MgCl$, $POCl_3$. Die weniger Halogen enthaltenden Verbb. zeigen immer undissociierte Moleküle, z. B. PCl_3, PBr_3, AsF_3, $AsBr_3$, S_2Cl_2, S_2Br_2 und JCl. Dies Verhalten verändert sich mit Zunahme des Atomgewichts und je nach der Natur des Halogens. So sind z. B. in $AsCl_3$ die Moleküle etwa zur Hälfte dissociiert. In allen maximal halogenierten Verbb. tritt in $POCl_3$-Lsgg. Dissociation, und zwar immer in 2 Teile ein, so z. B. bei PCl_5, PBr_5, $BiCl_5$, $BiBr_5$, und anscheinend auch in SCl_4, ferner in JCl_3, $PtCl_4$, $FeCl_3$, $AuCl_3$. Eine weitergehende Dissociation wurde in keinem Falle beobachtet. Bei kryoskopischen Best. in *Benzol*, bezw. ebullioskopischen in CCl_4 beobachteten Vff. bei allen untersuchten Verbb., wie hoch auch immer der Grad der Halogenierung war, undissociierte Moleküle mit Ausnahme von PBr_5, dessen Moleküle auch in Bzl. in 2 Teile dissociiert waren. Vff. erblicken in ihren Verss. eine Bestätigung der Ansichten von ODDO u. von WALDEN, daſs das $POCl_3$ ein ionisierendes Lösungsmittel ist. Die Dissociation von PBr_5 im Bzl. ist offenbar molekular nach dem Schema $PBr_5 = PBr_3 + Br_2$; dagegen in $POCl_3$ muſs man für PBr und analog für alle anderen diesbezüglichen Verbb. eine Ionendissociation annehmen gemäſs dem nebenstehenden Schema. Über derartige Phosphonium- und analog Sulfonium-, Ferronium-, Jodonium- etc. Verbb. und ihre Natur sollen weitere Mitteilungen folgen. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 427—49. 20/1. 1904. [Juli 1903.] Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

$$PBr_5 = \underset{\text{Bromphosphonium}}{PBr_4^+} + Br^-$$

Eug. Charabot und **J. Rocherolles**, *Destillation.* Als Ergänzung zu dem Falle, daſs zwei nicht mischbare Fll. in einem gemeinsamen Gefäſs zum Sieden gebracht werden (s. C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 175; C. **1902**. II. 625), erörtern Vff. nunmehr den Fall, daſs sich jede Fl. in einem besonderen Gefäſs befindet, wobei die Dämpfe der einen in die zweite Fl. geleitet werden. Gelangen die Dämpfe einer leichtflüchtigen Substanz in die schwerer flüchtige, so sind 2 Möglichkeiten vorhanden, je nachdem die Temperatur der letzteren unterhalb oder oberhalb des gemeinsamen Kp. beider Substanzen liegt. Im ersteren Falle wird sich der Dampf kondensieren und hierdurch die 2. Fl. erwärmen, bis der gemeinsame Kp. erreicht ist. Im zweiten Falle dagegen findet sofort ein gemeinsames Überdestillieren statt, wobei annähernd die Formel gilt: $P/P' = M\varphi/M'h$ (P = die in der Zeiteinheit überdestillierende Menge der weniger leichtflüchtigen Fl., M ihr Molekulargewicht,

P und M die entsprechenden Größen der flüchtigen Fl., h der zu überwindende Druck, φ der Dampfdruck der weniger flüchtigen Substanz bei der Temperatur des Dampfgemisches). Man kann hiernach das Verhältnis P/P' (die relative überdestillierende Menge der weniger flüchtigen Substanz) steigern 1. durch Erhöhung der Temperatur dieser Fl. oder 2. durch Herabsetzung des Druckes h (Arbeiten unter vermindertem Druck). Die Vff. haben diese Beziehung durch Dest.-Verss. mit einem Gemisch von W.-Geraniol sowie W.-Terpentinöl bestätigt gefunden. 1. Beispiel: h = 746 mm, Terpentinöl 108°, Dampfgemisch 101°, P/P' = 1,6 (berechnet 1,4). 2. h = 38 mm, Terpentinöl 41°, Dampfgemisch 37°, P/P' = 1,7 (berechnet 1,9). 3. h = 22 mm, Terpentinöl 52—53°, Dampfgemisch 48°, P/P' = 5,6 (berechnet 5,4). (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 497—99. [22/2*.].)
MITTASCH.

Anorganische Chemie.

J. J. Van Laar, *Die Dampftension von flüssigen Gemischen, s. B. von Brom und Jod, bei Annahme einer teilweisen (im Grenzfall nicht — oder total —) dissociierten Verbindung.* Rein mathematische Auseinandersetzungen u. Diskussion von schematischen Zusammensetzung — Druckdiagrammen. (Z. f. physik. Ch. **47**. 129 bis 145. 9/2. 1904. [Okt. 1903].)
W. A. ROTH-Berlin.

E. Defacqz, *Beitrag zur Kenntnis der Fluoride, Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide der Erdalkalimetalle.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 428 u. 631.) Nachzutragen ist folgendes. Das *Fluorbarium* konnte nicht in kristallinischer Form erhalten werden, da es in schm. $MnCl_2$, $MnBr_2$ u. MnJ_2, sowie in Gemischen dieser Salze mit $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaJ_2 unl. ist. Das *Fluorstrontium*, SrF_2, kristallisierte in Oktaedern, wenn man das MnF_2 auf SrJ_2 reagieren liefs. — *Calciumfluochlorid*, $CaF_2 \cdot CaCl_2$, D. 3,07; *Strontiumfluochlorid*, $SrF_2 \cdot SrCl_2$, D. 4,18; *Calciumfluobromid*, $CaF_2 \cdot CaBr_2$, D. 3,15; *Strontiumfluobromid*, $SrF_2 \cdot SrBr_2$, D. 4,06; *Calciumfluojodid*, $CaF_2 \cdot CaJ_2$ (nicht völlig rein zu erhalten); *Strontiumfluojodid*, $SrF_2 \cdot SrJ_2$, D^{18}. 4,5. (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 337—62. März.)
DÜSTERBEHN.

James Dewar und **Humphrey Owen Jones**, *Die chemischen Reaktionen des Nickelcarbonyls. Teil I. Reaktionen mit den Halogenen und anderen anorganischen Substanzen.* Über den Inhalt dieser Abhandlung ist im wesentlichen schon S. 632 berichtet worden; doch mufs es in dem letzten Satze dieses Referats statt „SO_2“ heifsen „H_2SO_4“. (J. Chem. Soc. London **85**. 203—12. 29/2. Cambridge. Chem. Univ.-Lab.)
HENLE.

J. Joly, *Bewegung des Radiums im elektrischen Felde.* Eine leichte schwebende Scheibe, die auf der einen Seite mit einigen mg $RaBr_2$ versehen ist, zeigt bei Annäherung eines elektrischen Körpers insofern ein abweichendes Verhalten, als der elektrische Körper immer, gleichviel ob positiv oder negativ geladen, die Seite mit dem Ra-Präparat abstöfst und die entgegengesetzte anzieht. Vf. beschreibt seine in dieser Richtung angestellten Verss. näher und kommt zu dem Ergebnis, dafs es sich hierbei um einen Fall elektrostatischer Induktion handle. (Philos. Mag. [6] **7**. 303—7. 1/3.)
MITTASCH.

Albert Granger, *Über ein Kadmiumarsenid.* Leitet man Arsendämpfe mit Hilfe eines H-Stromes oder eines anderen indifferenten Gases bei Rotglut über Kadmium, so verbinden sich beide Körper zu *Kadmiumarsenid*, Cd_3As_2. Steigt die

Temperatur auf helle Rotglut, so verdampft das gebildete Arsenid u. scheidet sich an den k. Teilen des App. unzers. wieder ab. Glänzende, rötliche Oktaeder, D^{15}. 6,211, l. in verd. k. HNO_3, wird von Chlor, Brom, Chlorierungs- und Oxydationsmitteln angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 574—75. [29/2.*].) DÜSTERB.

R. F. Weinland u. **W. Knöll**, *Über chlorierte Molybdänate und die ihnen zu Grunde liegende Säure.* Man kennt schon lange Molybdänate, in denen O durch F_2 substituiert ist, z. B. $MoO_2F_4K_2 \cdot H_2O$ u. $MoO_2F_3K \cdot H_2O$. Die Vff. fanden, daſs Cl in ähnlicher Weise O ersetzen kann. Die Darst. geschieht durch Lösen des bekannten Oxychlorids, $MoOCl_3(OH)_2$, in HCl, oder man löst Bariummolybdat in kons. HCl u. fällt das Ba durch H_2SO_4. Falls diese Lsg. beim Einengen reduziert werden sollte, oxydiert man sie wieder durch Cl_2. Das positive Chlorid fügt man in solcher Menge hinzu, daſs 2—4 Mol. Molybdänsäure auf ein Cäsium- u. Rubidiumchlorid oder auf zwei Pyridin, resp. Chinolin kommen. Aus den, wie eben beschrieben, dargestellten Lsgg. der Molybdänsäure oder des Oxychlorids in konz. HCl kann man durch Abkühlen ein Oxychlorid der Formel $MoOCl_3(OH) \cdot 7H_2O$ in flachen, hygroskopischen Nadeln erhalten. Es kann als die den folgenden Chlormolybdänaten zu Grunde liegende S. angesehen werden. *Cäsiumchlormolybdänat*, $MoO_2Cl_2Cs \cdot H_2O$, prismatische, schwach grünlichgelbe Kristalle, die wie alle durch W. unter Abscheidung weiſser, hydratischer Molybdänsäure zers. werden. — *Rubidiumchlormolybdänat*, $MoO_2Cl_2Rb \cdot H_2O$, flache Prismen. — *Pyridinchlormolybdänat*, $MoOCl_2(OH) \cdot C_5H_5N \cdot 2H_2O$, farblose Blättchen. — *Chinolinchlormolybdänat*, $MoOCl_2 \cdot (OH)(C_9H_7N) \cdot 2H_2O$, farblose Blättchen oder Nadeln. — *Chlormolybdänsäure*, $MoOCl_2 \cdot (OH) \cdot 7(?)H_2O$, flache, über H_2SO_4 verwitternde Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 569—73. 20/2. [1/2.] Tübingen. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Giuseppe Oddo und **Efisio Mameli**, *Über den Trichloräthyläther-1,2,2.* Die Angaben über diesen Äther in der Literatur bedürfen noch in mancher Hinsicht der Ergänzung, bezw. Berichtigung. Der Äther entsteht glatt in einer Ausbeute bis zu 80% der Theorie, wenn man direkt den Äther, bezw. den *1,2-Dichloräther* auf dem Salzwasserbade mit Chlor behandelt, bis derselbe die dem Trichloräther entsprechende theoretische Menge Cl aufgenommen hat. Die Konstitution dieses Äthers folgt einmal aus seiner Synthese aus dem *Dichloräther-1,2*, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot OCH_2CH_3$, ferner daraus, daſs der Trichloräther a) bei längerem Kochen sich zers. in den *2,2-Dichlorvinyläthyläther*, bezw. sein *Polymeres*, $(CCl_2 : CH)O(CH_2CH_3)$ und HCl, b) beim Erhitzen mit H_2SO_4 sich spaltet in C_2H_5Cl und *Dichloraldehyd*, $CHCl_2 \cdot CHO$, und andererseits aus diesem Aldehyd und absolutem A. beim Durchleiten von trocknem HCl-Gas zurückgebildet wird und c) mit absolutem A. *Dichloracetal* (etwa 90%) neben etwas *Dichloraldehyd* und anderen Chlorprodd. liefert.

Experimenteller Teil. I. Chlorierungsmethode, um den Trichloräther-1,2,2 darzustellen. Käuflicher 1,2-Dichloräthyläther wurde (1 kg) in einem 2 l-Kolben etwa 40 Stunden mit Cl-Gas behandelt, bis eine Gewichtszunahme von 241 g eingetreten war. Bezüglich der Einzelheiten der Darst. und der Berechnung der erforderlichen Gewichtsvermehrung sei auf das Original verwiesen. Bei der fraktionierten Dest. wurde neben *Dichloraldehyd* als Hauptprod. der *Trichloräthyläther-1,2,2*, $CHCl_2 \cdot CHClOCH_2CH_3$, farblose bewegliche Fl. von charakteristischem Geruch, Kp. 170—175°, Kp_{10-20}. 89—90°, D^{14}. 1,3303, in jedem Verhältnis mischbar mit A., Ä., Bzl., Lg., Chlf., unl. in W., erhalten. Rötet feuchtes Lakmuspapier, raucht etwas an der Luft und gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. nach

einiger Zeit einen Nd. — II. Zers. des Trichloräthyläthers durch Wärme 1. bei verlängertem Sieden unter gewöhnlichem Druck. Nach 215stündig. Kochen wurde neben HCl durch fraktionierte Dest. gewonnen: a) *Dichlorvinyläthyläther-2,2*, $(CCl_2 : CH)O(C_2H_5)$, als Hauptprod. der Zers. Farblose bewegliche Fl., D^{15}. 1,221, Kp. 144—146°, die Bromwasser und $KMnO_4$-Lsg. alsbald entfärbt, energisch mit HNO_3 reagiert, beim Kochen ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. reduziert und sich als identisch mit dem von GODEFROY (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 869) beschriebenen Prod. erwies. Dieser Vinyläther entsteht auch in schlechterer Ausbeute aus dem Trichloräther durch Natriummethylat oder methylalkoh. KOH, aber nicht durch wss. 50%ig. KOH, wie GODEFROY angegeben. Beim Erhitzen mit 2—3 Vol. H_2SO_4 auf 130—140° zers. sich der Vinyläther hauptsächlich in wasserfreien *Dichloracetaldehyd*, $CHCl_2 \cdot CHO$, und *Äthylen*, C_2H_4; b) ein dimolekulares Polymeres von Dichlorvinyläthyläther, $(C_4H_6OCl_2)_2$, Kp_{20}. 187—192°; entfärbt rasch $KMnO_4$-Lsg. und Bromwasser, gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. beim Kochen einen starken Nd. von Ag und liefert mit konz. H_2SO_4 neben einem höher sd. *Prod.* geringe Mengen von *Dichloraldehydhydrat*, Kp. 96—98°. — *2,2-Dichlor-2,1-dibromdiäthyläther*, $(CCl_2Br \cdot CClBr)O(CH_2CH_3)$. B. Auf vorsichtigen Zusatz von 6 g Br, in wenig Chlf., zu 5,3 g Dichlorvinyläther in Chlf. Hellgelbe, bewegliche (nicht ganz analysenrein erhaltene) Fl., bei 200° sich zers., $Kp_{25—30}$. 124—129°; — 2. beim Erhitzen im Einschmelzrohr. Bei 230—240° zers. sich der Trichloräther hauptsächlich in *Chloräthyl*, CH_2ClCH_3, und *Dichloraldehyd*, $CHCl_2CHO$, welch letzterer durch die längere Einw. der gleichzeitig sich bildenden Salzsäure verharzt wird. — III. Einw. von SS. 1. Einw. von HCl auf dem Salzwasserbade. Dabei wird der Trichloräther nur langsam in *Dichloraldehyd* und *Äthylchlorid* zers. — 2. Einw. von H_2SO_4 bei direktem Erhitzen bis zu 170°. Dabei entstand neben *C_2H_5Cl Dichloraldehyd*, $CHCl_2CHO$, Kp. 89,5—90,5°. Dieser Aldehyd, zuerst von PATERNÒ (Bull. Soc. Chim. Paris **11**. 316. [1869]) dargestellt, läßt sich wasserfrei nach der Methode von GRIMAUX und ADAM (Bull. Soc. Chim. Paris **34**. 29. [1880]) nicht gewinnen; nach diesem Verf. erhält man nach den Vff. nur geringe Mengen des *Hydrats* des *Dichloraldehyds*, Kp. 96—97,5°. — IV. Synthese des Trichloräthyläthers. Man versetzt 25,16 g Dichloraldehyd allmählich unter Kühlung mit 10,25 g absolutem A. und sättigt wiederholt mit HCl. Der so erhaltene Trichloräther, $C_4H_7OCl_3$, erwies sich im Verhalten und in den Eigenschaften völlig identisch mit dem durch direkte Chlorierung gewonnenen Äther. — V. Einw. von W. beim Kochen am Rückflußkühler. Dabei entstehen *Acetaldehyd*, *Dichloraldehydhydrat*, $CHCl_2CH(OH)_2$, *Additionsprod.* von *Dichloraldehyd* mit 2 Mol. des entsprechenden *Alkoholats*, $CHCl_2 \cdot CHO \cdot 2CHCl_2 \cdot CH(OH)OC_2H_5$, *Dichloracetal*, $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$, ein *Äther* des *Dichloraldehydalkoholats*, $(CHCl_2CHOC_2H_5)_2O$ (?) und eine *Verb.* $C_{10}H_{17}Cl_5O_4$, ein Kondensationsprod. von 1 Mol. Monochloraldehydhydrat mit 2 Mol. Dichloraldehydalkoholat — 2 Mol. W. der Formel $[CHCl_2CH(OC_2H_5)O]_2 CHCH_2Cl$. Über die Möglichkeit der B. dieser verschiedenen Prodd., die bis auf das letzterwähnte sämtlich die beiden Cl-Atome in 2,2-Stellung unsubstituiert enthalten, aus dem zuerst aus dem Trichloräthyläther durch das W. enstehenden Dichloraldehydalkoholat sei auf das Original verwiesen. — a) *Dichloraldehydhydrat*, $CHCl_2CH(OH)_2$. Dichtes, glycerinähnliches Öl, bezw. zu farblosen hygroskopischen Tafeln erstarrend, F. 55—56° (bezw. infolge seiner Hygroskopizität auch weit niedriger), Kp. 96—97,5°, das auch direkt synthetisch aus 22,58 g wasserfreiem, reinem Dichloraldehyd (1 Mol.) durch vorsichtigen Zusatz von 3,6 g W. unter Kühlung erhalten wurde. Die Angaben der Literatur über dieses Hydrat sind dementsprechend zu berichtigen, insbesondere existiert nicht das angebliche Dihydrat von FRITSCH und SCHUMACHER (LIEBIGS Ann. **279**. 303). — b) *Konstant sd. Gemisch von Dichloraldehyd* (1 Mol.) *und seinem Alkoholat* (2 Mol.) $CHCl_2CHO \cdot$

$2CHCl_2CH(OH)OC_2H_5$, das Hauptprod. der Einw. von W. auf den Trichloräther. Farblose Fl., Kp. 110—111°, langsam am Licht, schneller beim Kochen sich in *Dichloraldehydhydrat*, *Dichloracetal* und die *Verb.*, F. 82° (s. u.) zers. und mit absolutem A. das *Dichloraldehydalkoholat*, $CHCl_2CH(OH)OC_2H_5$, Kp. 109—111°, bildend. Dieses letztere wurde auch noch, behufs Berichtigung der Angaben von Fritsch und Schumacher, synthetisch aus 22,28 g reinem Dichloraldehyd und 9,32 g absolutem A. bereitet. Farblose Fl., D^{20}. 1,314, wl. in W., noch weniger l. in Lg., sich leicht in *Dichloracetal*, $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$, *Acetaldehyd* und die *Verb.* F. 80—82° zers. — c) *Dichloracetal*, $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 181—184°. — d) *Äther des Dichloraldehydalkoholats* (?), $[CHCl_2CH(OC_2H_5)]_2O$, farblose, nicht ganz analysenrein erhaltene Fl., Kp. 183—188°, unter HCl-Entw. sich zers., unl. in W., l. in organischen Solvenzien. — e) *Verb.* $C_{10}H_{17}O_4Cl_5$, F. 82—84°, *2-Monochloräthylidendioxy-2,2-dichloräthyläther* (?) $[CHCl_2CH(OC_2H_5)O]_2CHCH_2Cl$, lange, dünne, weiße Nadeln, all. in Bzn. Chlf., Lg., unl. in W., mit H_2SO_4 bei 130—140° zu *Dichloraldehyd* sich zers. — VI. Einw. von KOH. Die noch nicht abgeschlossenen Unterss. haben jedenfalls keine Bestätigung der Angaben von Godefroy (s. o.) gebracht. — VII. Einw. der AA. a) Äthylalkohol. *Dichloracetal*, $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$. B. Aus 70,88 g Trichloräthyläther und 18,4 g absolutem A. Farblose, bewegliche Fl., Kp. 182—184°, D. 1,1383, mit H_2SO_4 bei 130—140° *Dichloraldehyd* neben anderen Zers.-Prodd. liefernd. — b) Methylalkohol. Beim Erhitzen von 22,19 g Trichloräther mit 8 g absolutem CH_3OH am Rückflußkühler entstehen neben HCl, C_2H_5Cl und CH_3Cl als Hauptprod. der *2,2-Dichloräthylidendimethyläther*, $CHCl_2CH(OCH_3)_2$, farblose Fl., Kp. 166—168°, sich mit H_2SO_4 bei 130—140° in *Dichloraldehyd* zers., daneben der *2,2-Dichloräthylidenmethyläthyläther*, $CHCl_2CH(OCH_3)(OC_2H_5)$, farblose Fl., Kp. 173 bis 175°, neben dem entsprechenden *Diäthyläther*, Kp. 182—184°. c) Natriummethylat. Dasselbe liefert vornehmlich infolge von HCl-Entziehung *Dichlorvinyläthyläther*, $(CCl_2 : CH)OC_2H_5$, Kp. 143—145°. — d) Propylalkohol. Beim Erhitzen von Trichloräthyläther (52,18 g) mit Propylalkohol (19,4 g) bis zum Aufhören der HCl-Entw. entstehen a) *2,2-Dichloräthylidenäthylpropyläther*, $CHCl_2CH(OC_2H_5)(OC_3H_7)$, farblose, bewegliche Fl., Kp. 202—204°, sich leicht zers., und b) *2,2-Dichloräthylidendipropyläther*, $CHCl_2CH(OC_3H_7)_2$, farblose, bewegliche Fl., Kp. 212—214°, unl. in W., l. in organischen Solvenzien, mit H_2SO_4 bei 130—140° *Dichloraldehyd* bildend. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 373—419. 20/1. 1904 [August 1903]. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth-Breslau.

Giuseppe Oddo u. **Guido Cusmano**, *Über den n-Propyläther und seine direkten Chlorierungsprodukte*. Vorläufige Mitteilung. Der *n-Propyläther* wurde glatter und reiner als mittels H_2SO_4 aus dem Propylalkohol durch 5stündiges Erhitzen im Einschmelzrohr aus böhmischem Glas mit $^1/_{10}$ seines Gew. an sublimiertem $FeCl_3$ bei 145—155° gewonnen. Farblose, bewegliche Fl., Kp. 89—91°. Bei Anwendung von 20% $FeCl_3$ bilden sich (vergl. Oddo [Gaz. chim. ital. **31**. I. 320; C. **1901**. II. 180]) ungesättigte KW-stoffe. Chlorierung des n-Propyläthers. Etwa 10 Std. lang wurde durch 163 g des Ä. am Rückflußkühler ein trockener Cl-Strom geleitet, bis eine Gewichtszunahme von 105 g eingetreten ist. Durch fraktionierte Dest. wurden gewonnen a) *Dichlor-n-propyläther*, $C_6H_{12}OCl_2$, farblose Fl., Kp_{15}. 97—100°, Kp. 165—170° (Brochet [Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2833], Kp_{15}. 80°, Kp_{760}. 176°). Verliert beim Erhitzen mit einer $AgNO_3$-Lsg. ein Cl-Atom und färbt sich am Licht gelb. b) *Trichlor-n-propyläther*, $C_6H_{11}Cl_3O$, farblose, beständigere Fl., Kp_{22}. 133 bis 138°, Kp. 199—205°. Reduziert ebenfalls sd. ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. und färbt mit SO_2 entfärbte Fuchsinlsg. (Gaz. chim. ital. **33**. II. 419—27. 20/1. 1904. [August 1903]. Cagliari. Allgem. chem. Inst.) Roth-Breslau.

A. Ries, *Beiträge zur Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate u. -stannate.*

Propylaminzinnchlorid, $SnCl_6(NH_3 \cdot C_3H_7)_2$. Dimorph. 1. Modifikation s. C. **1902**. II. 780. — 2. Modifikation, bei 194° aus der ersten entstehend und bei 177° C. wieder in diese übergehend. Wie das Methyl- u. Äthylaminplatinchlorid wahrscheinlich hexagonal (ditrigonal-skalenoedrisch). Das Propylaminplatinchlorid liefert bis zum F. keine zweite Modifikation. — Norm. *Butylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_4H_9)_2$. Rhombisch (bipyramidal) 1,1171 : 1 : 0,66595. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010). Schwache negative Doppelbrechung. — Norm. *Butylaminzinnchlorid*, $SnCl_6 \cdot (NH_3 \cdot C_4H_9)_2$. Rhombisch (bipyramidal), 1,1305 : 1 : 0,6758. Grofse, nach (010) sehr vollkommen spaltbare Säulen mit schwacher negativer Doppelbrechung. Beide Butylaminsalze lieferten durch Erhitzung keine zweite Modifikation. — *Diäthylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Zwei enantiotrope Modifikationen. 1. Modifikation s. C. **1902**. II. 780. 2. Modifikation bei 144° aus der ersten, wobei die Blättchen klar bleiben, die Doppelbrechung aber plötzlich sinkt, bei 108—111° tritt die 1. Modifikation und sehr starke Doppelbrechung plötzlich wieder auf. — *Diäthylaminzinnchlorid*, $SnCl_6(NH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Isomorph der analogen Platinverb. 1. Modifikation. D^{20}. 1,68. Dicke, monokline Säulen, 0,9181 : 1 : 0,8504, ac = 93° 14′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach ($\bar{1}01$). Ziemlich starke Doppelbrechung. 2. Modifikation bei 146° aus der ersten unter starkem Sinken der Doppelbrechung, bei 110° das Umgekehrte. — *Äthylisopropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$. Nach Le Bel monokline Tafeln, 1,359 : 1 : 2,031, ac = 96° 23′. Hellgelb. — *Dipropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. 1. Modifikation s. C. **1902**. II. 780. 2. Modifikation aus der ersten bei 89° C., indem die Doppelbrechung, plötzlich sinkt, und die optische Orientierung sich ändert. — *Propylisopropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. Monokline Tafeln, 2,5693 : 1 : 1,9155, ac = 97° 48′. Vollkommene basale Spaltbarkeit. 2. Modifikation s. C. **1902**. II. 780. — *Äthyl-aktivamylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_{11})_2$. Monoklin (sphenoidisch) 1,0618 : 1 : 2,4403, ac = 89° 53′. Dicke Tafeln. Bleibt bis zum Schmelzen beständig. — *Isopropylisobutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_4H_9)_2$. Tetragonale Nadeln, 1 : ca. 0,927. Mäfsige Spaltbarkeit nach (100). Positive Doppelbrechung. Keine andere Modifikation. — *Diisobutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH_3 \cdot C_4H_9 \cdot C_4H_9)_2$. Monokline, dünne Tafeln, 0,9895 : 1 : 2,5684, ac = 91° 51′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (101). Keine weitere Modifikation. — *Methyldiäthylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Zu den bereits bekannten kommt eine 3. Modifikation. Die 1. Modifikation wandelt sich bei 62° plötzlich in eine zweite schwach doppeltbrechende um, wobei die Blättchen klar und durchsichtig bleiben, bei 122° C. werden die Blättchen vollkommen dunkel (isotrop) (3. kubische Modifikation) und bleiben so bis zum Schmelzen. Vf. konnte nicht feststellen, ob die mittlere der drei enantiotropen Modifikationen identisch mit der bereits beschriebenen (Z. f. Kristall. **6**. 469) ist. — *Propyldiisobutylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_3H_7 \cdot C_4H_9 \cdot C_4H_9)_2$. 1. Modifikation: Monoklin-prismatisch, vielfach verzwillingt (1,0517 : 1 : 2,7425, ac = 90° 15′). Vollkommene Spaltbarkeit nach (001), weniger vollkommene nach (101). Positive Doppelbrechung. 2. Modifikation: Monokline Tafeln (0,9248 : 1 : 0,8167, ac = 93° 48′). Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach ($\bar{1}11$). Bei freiwilliger Verdunstung scheiden sich bald die erste, bald die zweite, bald auch beide Modifikationen aus. Aus h. konz. Lsgg. bildet sich die 1. Modifikation. — *Tripropylaminplatinchlorid*, $PtCl_6(NH \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. Trimorph. Modifikation 1 u. 2 s. C. **1902**. II. 781, 3 ist tetragonal, optisch positiv. Bei 59° C. geht 1 in 2 über, bei 142° C. 2 in 3, beim Abkühlen findet das Umgekehrte statt. — *Tetraäthylammoniumzinnchlorid*, $SnCl_6[N \cdot (C_2H_5)_4]_2$. Dimorph. 1 bildet monokline Pseudooktaeder, nach deren Flächen Spaltbarkeit herrscht. 2 ist kubisch und entsteht durch Erwärmen aus 1. beim Abkühlen Rückverwandlung. — *Tetrapropylammoniumplatinchlorid*, $PtCl_6[N(C_3H_7)_4]_2$ (s. C. **1902**. II. 782). Polymorph. 1 aus wss. Lsg. bei Zimmertemperatur, triklin

pinakoidal (pseudoregulär) (1,0095 : 1 : 1,0198, bc = 93° 4′, ac = 90° 16′, ab = 79° 18′), vollkommene Spaltbarkeit nach (111) u. (11$\bar{1}$). 2. aus h. wss. Lsg. zwischen 30 u. 100° C., rhombisch bipyramidal (0,7771 : 1 : 1,7820), die dünnen Tafeln gehen rasch in 1 über. — *Tetrapropylammoniumzinnchlorid*, $SnCl_6[N(C_3H_7)_4]_2$, 1 ist isomorph mit dem entsprechenden Platinsalz, entsteht bei Zimmertemperatur aus schwach salzsaurer Lsg. 2 ist der 2. Modifikation des entsprechenden Platinsalzes isomorph, ist basisch ziemlich vollkommen spaltbar und geht schon bei mäfsigem Erwärmen in eine kubische 3. Modifikation über. Beim Abkühlen Rückverwandlung. Umwandlungstemperatur aufwärts 108 u. 201° C., abwärts 170—150° u. gewöhnliche Temperatur. Aus Modifikation 2, die noch bei 30° beständig ist, und sich aus h. Lsg. gebildet hat, entsteht bei sofortiger Erwärmung auf 117° diejenige Modifikation, die sich aus 1 bei 108° bildet. Im ganzen also vier Modifikationen: 1 bei gewöhnlicher Temperatur, 2 bei 30—117°, 3 bei 108°, bezw. 117—201°, 4 bei über 201°. (Z. f. Kristall. **39**. 49—78.) ETZOLD.

George William Fraser Holroyd, *Notiz über ein Magnesiumoxybromid*. Sättigt man eine äth. Lsg. von *Magnesiumphenylbromid*, wie sie nach der GRIGNARDschen Methode (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 437; C. **1901**. I. 1357) zu erhalten ist, mit Acetylen u. überläfst das Ganze in einem verschlossenen Gefäfs für mehrere Tage sich selbst, so scheiden sich klare, farblose, hygroskopische Kristalle aus, welche die Form von Oktaedern oder von Kombinationen des Oktaeders und Würfels aufweisen u. deren Zus. der Formel $Mg_3Br_3(OH)\cdot 2(C_2H_5)_2O$ entspricht; aus 50 g Brombenzol wurden 4 g dieser Kristalle gewonnen. Die Substanz verdankt ihre Entstehung zweifellos der Einw. geringer Wassermengen auf Mg-Phenylbromid, wobei zunächst Mg-Oxybromid gebildet wird: $C_6H_5MgBr + H_2O = C_6H_6 + MgBr(OH)$: dieses verbindet sich dann mit $MgBr_2$ und $(C_2H_5)_2O$, und das Acetylen dient lediglich dazu, den anwesenden Ä. zu verdampfen. Durch H_2O wird die Substanz unter Wärmeentw. zers.; hierbei wird $Mg(OH)_2$ niedergeschlagen und Ä. in Freiheit gesetzt. Die Verb. ist offenbar verwandt mit den kürzlich von ZELINSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 399; C. **1903**. II. 277) beschriebenen Verbb. und wird möglicherweise durch die Formel $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!O\!<\!\frac{MgBr}{Br}\cdot\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!O\!<\!\frac{MgBr}{OH}$ dargestellt. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 38—39. 27/2. [17/2.*].) HENLE.

C. Harries und **Paul Reichard**, *Über eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde*. Eine Lsg. von 5 g *Allylamin*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$, in 15 ccm verd. HCl wird von Ozon (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1933. 2998. 3001. 3658; C. **1903**. II. 118. 932. 948. 1311) unter Abspaltung von *Formaldehyd* und B. von *Hydroperoxyd* innerhalb 2½ Stdn. zu *Aminoacetaldehyd* oxydiert, der beim Eindampfen im Vakuum bei 35° als dickes Öl hinterbleibt. Als die kons. wss. Lsg. desselben mit H_2PtCl_6 vermischt wurde, fiel das normale Pt-Salz, $(C_2H_5ON\cdot HCl)_2PtCl_4$, in hellgelben, zerschlissenen Tafeln aus. — Nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 92) gibt der durch Verseifen seines Acetals dargestellte Aminoacetaldehyd kein in W. wl. Pt-Salz, dagegen vereinigt sich das ölige Chlorhydrat desselben mit AA. zu gut kristallisierenden Platinaten der Aminoacetaldehydhalbacetale, $[(RO)(HO)CH\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot HCl]_2PtCl_4$. — Als die Vff. den Aldehyd aus Allylamin ebenfalls mit alkoh. H_2PtCl_6 behandelten, erhielten sie auffälligerweise dreieckige, bei ca. 185° unter Zers. schm. Prismen des normalen Salzes. — Sie wiederholten deshalb die FISCHERschen Verss. und stellten fest, dafs beim Eindunsten der mit H_2PtCl_6 versetzten wss. Lsg. des Aldehyds im Vakuum ein ebenfalls normal zusammengesetztes Platinat entsteht, das jedoch nur undeutlich kristallisiert ist, bereits bei 125° schm. u. sich bei 185° noch nicht zers. — Die beiden Salze sind in k. W. wl. und zers. sich

hierbei allmählich. Mit sd. W. rasch erhitzt, gehen beide unzers. in Lsg.; das schwerer l. Pt-Salz aus dem Aminoacetal fällt beim Abkühlen in undeutlichen Prismen oder Täfelchen, das leichter lösliche Salz aus dem Allylamin dagegen in glänzenden Blättchen wieder aus. — Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dafs der Aminoacetaldehyd — falls es sich hier nicht etwa um polymere Formen handelt — tautomer als $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $NH_2 \cdot CH : CH \cdot OH$ (*β-Aminovinylalkohol*) Salze zu bilden vermag. — Die Oxydation des freien Allylamins in wss. Lsg. ergibt ebenfalls Aminoacetaldehyd, der jedoch nicht rein zu erhalten ist; wasserfreies, stark gekühltes Allylamin wird von Ozon in ein dickes, gelbes Öl (wohl eine peroxydartige Verb.) umgewandelt. — Der salzsaure *α-Aminopropionaldehyd*, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CHO$, entsteht, neben *Benzaldehyd*, bei der Einw. von Ozon auf eine wss. Lsg. von *1-Phenyl-3-aminobuten-(1)-chlorhydrat*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH_2 \cdot HCl) \cdot CH_2$ (Harries, de Osa, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3002; C. **1903**. II. 948). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 612—15. 20/2. [8/2.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

Arthur Walsh Titherley u. **James Frederik Spencer**, *Die Kondensation von Furfuraldehyd mit Natriumsuccinat.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 644.) *Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid* kristallisiert aus Bzl. in Nadeln, aus Eg. aber in dicken Prismen und ist unl. in W., swl. in organischen Lösungsmitteln aufser in h. Bzl.; bei 14° löst sich 1 Tl. in 350 Tln. Bzl. Bei vorsichtiger Oxydation mit HNO_3, $KMnO_4$ oder CrO_3 wird Oxalsäure gebildet. — *α,α',β,β'-Tetrabrom-s-difurfurylbernsteinsäureanhydrid*, aus vorgenannter Verb. am zweckmäfsigsten durch Behandlung mit Br in Chloroformlsg. zu erhalten, wird durch Umkristallisieren aus Bzl. in mikrokristallinischen, gelben Nadeln gewonnen und ist zll. in Chlf., wl. in A.; bei Einw. von 1 Mol. Br auf Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid in Eisessiglsg. entsteht eine Verb. vom F. 135°, die wahrscheinlich ein Dibromid, $C_{14}H_8O_5Br_2$, darstellt. — *Difurfurylidenbernsteinsäure* ist zll. in A., unl. in Bzl. u. liefert ein gelbes, kristallinisches Na-Salz und ein gelbes, unl. Ag-Salz. — *α,γ-Difurfurylidenpropionsäure* kristallisiert aus h. A. oder Bzl. in gelben Nadeln und ist unl. in W., wl. in Ä., k. A., ll. in Eg.; ihr Na-Salz bildet durchsichtige, orangegelbe, in W. wl. Platten, die bei 100° unter Abgabe von W. zu einem gelben Pulver zerfallen; das Ag-Salz, $Ag \cdot C_{12}H_9O_4$, ist ein gelber, kolloidaler Nd. (J. Chem. Soc. London **85**. 183—92. 29/2. Liverpool. Universität.) Henle.

G. Blanc, *Über die Synthese der α,α-Dimethylglutarsäure und α,α-Dimethyladipinsäure.* Vf. hat diese beiden Verbb. nach dem Verf. von Bouveault u. Blanc (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 60; C. **1903**. II. 551) aus α,α-Dimethylbernsteinsäure-, bezw. α,α-Dimethylglutarsäureester leicht darstellen können. Reduziert man den α,α-Dimethylbernsteinsäureester mittels Na und absol. A., so erhält man neben dem bereits bekannten Glykol, $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, in reichlicher Menge ein *Lakton*, $C_6H_{10}O_2$, Kp. 201—202°. Durch 5stünd. Erhitzen mit KCN im Rohr auf 270° und Verseifen des Kondensationprod. mittels wss. Kalilauge geht dieses Lakton in *α,α-Dimethylglutarsäure*, F. 85°, sll. in W., über. Die S. ist identisch mit derjenigen, welche durch Oxydation von Isolauronolsäure erhalten wird. Anhydrid, Kp_{16}. 150°; Anilid, F. 147°; β-Naphtalid, F. 150°. — Der α,α-Dimethylglutarsäureester liefert bei der Reduktion mittels Na und absol. A. das *Lakton*, $C_7H_{12}O_2$, Kp_{12}. 105° (Ba-Salz kristallisiert mit 1,5 Mol. W.), und dieses bei der gleichen Behandlung mit KCN die *α,α-Dimethyladipinsäure*, Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 86—87°, sll. in W. Die S. ist identisch mit derjenigen, welche man durch Oxydation von β-Jonon und Dihydroisolauronsäure erhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 579—80. [29/2.*].) Düsterbehn.

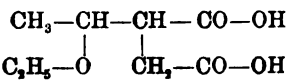
Rudolph Fittig, *Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.* V. Ab-

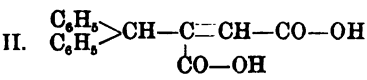
handlung. *Über die Atikonsäuren.* (Vgl. 4. Abhandl. LIEBIGs Ann. **304**. 117; **305**. 1; C. **99**. I. 665. 732.) Bei einem vergeblichen Vers., aus Methylitakonsäure die Methylatikonsäure darzustellen, war eine geringe Menge in Methylparakonsäure zurückverwandelt worden, u. es ist daher sehr wahrscheinlich, daſs letztere beim Kochen mit NaOH nahezu quantitativ in Methylitakonsäure übergehen wird. — Schon früher hat Vf. beobachtet, daſs bei Einw. von Na-Äthylat auf die Ester der Parakonsäure sich neben den Estersäuren der Itakonsäuren andere Körper bilden, u. eine Unters. des flüssigen Nebenprod. bei Umwandlung der Methylparakonsäure in Methylitakonsäure hat nun eine Oxäthyläthylbernsteinsäure (I.) ergeben. — Die Ursache, daſs Bromisoterebinsäure, abweichend von den analogen Bromderivaten der anderen Atikonsäuren, beim Behandeln mit Natriumamalgam nicht Isoterebinsäure liefert, sondern in die Dimethylatikonsäure zurückverwandelt wird, liegt offenbar darin, daſs bei ihr das Br-Atom sich am tertiär gebundenen Kohlenstoffatom befindet. Bei den anderen gebromten SS. ist dieses C-Atom auſser mit dem Bromatom auch noch mit Wasserstoff verbunden. — Die früheren Beobachtungen, daſs die Laktonringe in der Oxyisoterebinsäure und dem Isoheptodilakton schwer aufgespalten werden, und man schlieſslich durch langes Kochen mit Barythydrat scheinbar identische Salze erhält, bei deren Zers. mit HCl aber weder Oxylaktonsäure, noch Dilakton resultieren, beruhen auf einem Irrtum und sind auf zu langes Einleiten von CO_2 zurückzuführen. Vf. hat neuerdings festgestellt, daſs der eine Laktonring in dem Isoheptodilakton so lose gebunden ist, daſs beim Titrieren mit NaOH diese neutrale Verb. sich fast wie eine einbasische S. verhält, während der zweite Laktonring und ebenso der Laktonring in der Oxyisoterebinsäure bedeutend langsamer gelöst wird. Die aus beiden Verbb. bereiteten Ba-Salze der einbasischen Oxylaktonsäuren und der zweibasischen Dioxysäuren sind völlig voneinander verschieden. Es existieren die Salze von zwei isomeren Dioxysäuren, von denen beim Freiwerden aus den Salzen die eine wieder in die Oxylaktonsäure, die andere in das Dilakton übergeht.

Phenylatikonsäure verhält sich nur im direkten Sonnenlichte abweichend von den aliphatischen Atikonsäuren, während sie im zerstreuten Tageslichte von Brom in eine gebromte, als Phenylbromisoparakonsäure bezeichnete Laktonsäure verwandelt wird. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert Phenylbromisoparakonsäure: Phenylparakonsäure u. die isomere Phenylisoparakonsäure (zweite optisch inaktive S.). Es zeigte sich, daſs die Umwandlung der Phenylparakonsäure in die isomere S. beim Kochen mit NaOH ein umkehrbarer und durch bestimmte Gleichgewichtszustände begrenzter Prozeſs ist. Im Anschluſs an die Unters. von KREUTZ (LIEBIGs Ann. **321**. 127; C. **1902**. I. 1006) ist es Vf. gelungen, alle sechs theoretisch möglichen Modifikationen der Phenylparakonsäure in reinen Kristallen zu gewinnen. Hierbei hat sich die Annahme, daſs die wahren Racemkörper einen höheren F. haben als die daraus entstehenden aktiven Modifikationen, als unzulässig erwiesen. — Von beiden Paaren aktiver SS. wurde das Drehungsvermögen — zuerst in alkoh. Lsg., darauf in Essigsäure — bestimmt. Bei den optisch aktiven Phenylisoparakonsäuren wird dadurch das Drehungsvermögen derartig abgeschwächt, daſs die in wss. und alkoh. Lsg. stark rechtsdrehende S. linksdrehend und die linksdrehende dementsprechend rechtsdrehend wird. Bei den aktiven Phenylparakonsäuren dagegen nimmt bei dem gleichen Wechsel der Lösungsmittel der Wert von $[\alpha]_D$ beträchtlich zu. Somit ist es sehr unwahrscheinlich, daſs die Ursache dieser Erscheinung nach VAN'T HOFF in der elektrolytischen Dissociation zu suchen ist. — Obgleich in sehr vielen Fällen bei optisch aktiven Körpern Enantiomorphie beobachtet worden ist, lieſs sich an den vier aktiven Phenylparakonsäuren durch die bisher bekannten Untersuchungsmittel keine Hemiëdrie, kein Enantiomorphismus nachweisen.

In Bezug auf die Gewinnung der Diphenylitakonsäure, die Eigenschaften der bei der Rk. gebildeten Estersäure und der Diphenylitakonsäure ist den Angaben von STOBBE (LIEBIGs Ann. **308**. 89; C. **99**. II. 611) nichts hinzuzufügen. Die im Vergleich mit den anderen Itakonsäuren sehr beständige, zu Umlagerungen wenig geneigte Diphenylitakonsäure konnte in derselben Weise wie bei der Phenylitakonsäure in Diphenylcitrakonsäure (II.) übergeführt werden. So leicht sich die letztere in Diphenylitakonsäure zurückverwandeln liefs, so gelang es doch auf keinerlei Weise, sie in die entsprechende Diphenylmesakonsäure umzuwandeln.

Experimenteller Teil. I. Umwandlung der Methylparakonsäure in die Methylitakonsäure u. Verss. zur Gewinnung der Methylatikonsäure (in Gemeinschaft mit **O. Scheen**). Bei der Darst. der *Methylparakonsäure* aus Acetobernsteinsäureester (vgl. LIEBIGs Ann. **283**. 67; C. **95**. I. 264) ist es vorteilhaft, die Reduktion des Esters mittels Na-Amalgam schnell zu beendigen, dabei andauernd zu kühlen und häufig mit H_2SO_4 zu neutralisieren. *Methylparakonsäureäthylester*, $C_6H_7O_4 \cdot C_2H_5$, farblose, glycerindicke Fl., Kp. 273—273,5°. — Versetzt man Methylparakonsäureester mit Na-Äthylat, erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade, nimmt den vom A. befreiten Rückstand in W. auf, säuert mit HCl an und extrahiert mit Ä., so hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Ä. *Methylitakonestersäure*. Wird das Na-Salz derselben in wss. Lsg. mit gesättigter Barythydratlsg. im Überschufs 6 Stdn. auf dem Sandbade gekocht, die noch alkal. reagierende Fl. mit HCl angesäuert u. die aus Ä. resultierende M. mit Chlf. behandelt, so erhält man *Methylitakonsäure* (vgl. LIEBIGs Ann. **255**. 37; C. **90**. I. 385); Prismen (aus h. W.), F. 166—167°, wl. in Ä., fast unl. in Chlf. — Das bei der Natriumäthylatrk. erhaltene, nicht kristallisierbare Nebenprod. ergab bei der Esterifizierung einen farblosen, dickflüssigen Ester (Kp. 253—255°), der bei der Verseifung die zweibasische *Oxäthyläthylbernsteinsäure* (I.) lieferte; farblos, zähflüssig, sll. in Ä., A., Chlf. und Bzl. — Ca-Salz mit Kristallw., weifse, grobkörnige M., ll. in k., wl. in h. W., fast unl. in A. — Ba-Salz, weifse Krusten, sll. in W., unl. in A. — Ag-

I. 

II. 

Salz, weifser, amorpher Nd., unl. in W. u. A. — Um die Konstitution der Oxäthyläthylbernsteinsäure zu beweisen, wurde letztere mit rauchender HCl im Einschmelzrohr 6 Stdn. auf 140° erhitzt. Aus dem Reaktionsprod. liefs sich die zu erwartende Methylparakonsäure isolieren. — Versuche, Methylitakonsäure durch längeres Kochen mit NaOH in die isomere Methylatikonsäure umzulagern, ergaben wenig Methylparakonsäure neben unveränderter S.

II. Derivate der Dimethylatikonsäure (in Gemeinschaft mit **W. Friedmann**). Vff. haben vergeblich versucht, durch Einw. von 1 Mol. Br auf 1 Mol. Dimethylatikonsäure (cf. LIEBIGs Ann. **304**. 208) das Dibromadditionsprod. zu isolieren; es resultierte nur die sekundär gebildete *Bromisoterebinsäure*. Um Isoheptodilakton zu erhalten, wird die beim Bromieren erhaltene farblose Lsg. direkt mit NaOH übersättigt, nach längerem Stehen mit HCl angesäuert und mit Chlf. ausgeschüttelt. Zur Gewinnung der Oxyisoterebinsäure ist die beim Bromieren erhaltene Lsg. mit W. zu verdünnen und 10 Stdn. am Rückflufskühler zu kochen, dann auf dem Wasserbade einzuengen und durch oftmaliges Ausschütteln mit Ä. zu extrahieren. — Titrierungsverss. mit $^1/_{10}$-n. NaOH bei Zimmertemperatur u. in der Wärme haben ergeben, dafs die Laktonringe der *Oxyisoterebinsäure*, wie des *Isoheptodilaktons* schon in der Kälte langsam, aber völlig aufgespalten u. aus den so gebildeten Salzen durch Ansäuern die S., bezw. das Dilakton unverändert wieder erhalten werden. Danach können die früher (vgl. theoret. Teil) beschriebenen, durch

langes Kochen mit Barytw. etc. erhaltenen Salze nicht mehr die Salze der entsprechenden Dioxysäuren gewesen sein, was durch einen Vergleich der Ba-Salze aus beiden Verbb. bestätigt wurde.

Ba-Salze der zweibasischen Dioxysäuren: Durch Zers. des aus dem Isoheptodilakton erhaltenen, sehr hygroskopischen Ba-Salzes ($C_7H_{10}O_6Ba$ + $^1/_2$ Mol. H_2O) mit verd. H_2SO_4 wurde das Dilakton zurückerhalten, während das völlig verschiedene Ba-Salz aus der Oxyisoterebinsäure ($C_7H_{10}O_6Ba$ + $3^1/_2$ Mol. H_2O; Nadeln, swl. in H_2O) beim Zers. mit H_2SO_4 Oxylaktonsäure liefert. Eine Überführung der Oxylaktonsäure in das Dilakton oder umgekehrt durch Kochen mit Basen ist nicht zu erreichen. — Ba-Salze der einbasischen Oxylaktonsäuren: $(C_7H_9O_5)_2Ba$ + $2H_2O$, aus Oxyisoterebinsäure, weifse, krist. M., liefert bei Zers. mittels H_2SO_4 die Oxylaktonsäure zurück. — Das durch Aufspaltung nur eines Laktonringes, dem soeben erwähnten isomere Ba-Salz aus Isoheptodilakton, $(C_7H_9O_5)_2Ba$ + H_2O, liefert bei Zers. mit H_2SO_4 Dilakton. — Mannigfache Verss. zur Umwandlung der Oxyisoterebinsäure in das Isoheptodilakton und umgekehrt führten nur bei der Oxysäure zum Ziel, die durch längeres Stehen mit überschüss. 10%ig. NaOH sich zu 64% in das Dilakton umlagerte. Die Rk. ist keine reversible, da aus Dilakton nicht Oxyisoterebinsäure entsteht.

III. Derivate der Phenylatikonsäure (in Gemeinschaft mit **A. Breslauer**). Gibt man zu in W. fein verteilter Phenylatikonsäure unter Kühlung und im zerstreuten Tageslicht tropfenweise Brom hinzu, so resultiert *Phenylbromisoparakonsäure*, monokline Kristalle, F. 147°; sll. in Ä., ll. in Chlf., Bzl. und w. W., unl. in CS_2 und Lg. Diese S., die ohne Ggw. von H_2O sich nur langsam und in geringer Ausbeute bildet, ist mit der von Fittig und Leoni (Liebigs Ann. **256**. 76; C. **90**. I. 637) aus Phenylitakonsäure bei gleicher Behandlung mit Br erhaltenen sogen. „Phenylisobromparakonsäure“ (rhombische Kristalle, F. 144°) nicht identisch. Beim Kochen mit W. geht sie, analog den isomeren SS. aus der Phenylitakonsäure, in *Benzoylpropionsäure* über, ebenso durch Zusatz von überschüssiger NaOH. — Bei Einw. von Natriumamalgam auf eine Suspension von Phenylbromisoparakonsäure in schwefelsäurehaltigem W. — wobei durch Zutropfenlassen von verd. H_2SO_4 alkal. Rk. verhindert wird — bildet sich neben der in A. leichter l. *Phenylparakonsäure* in geringer Menge die einbasische *Phenylisoparakonsäure*, tafelförmige, monosymmetrische Kristalle (aus h. W., Ä. oder Ä.-Lg.), F. 168—170°; swl. in k. Ä., l. in A., unl. in Chlf., Lg., Bzl. und CS_2. — Phenylisoparakonsaures Barium, $(C_{10}H_9O_4)_2Ba$, weifse, krist., ll. Masse. — Ba-Salz der zweibasischen Oxysäure, $C_{11}H_{10}O_5Ba$ (swl. Kristalle), deren entsprechende S. sofort unter H_2O-Abspaltung in Phenylisoparakonsäure übergeht.

IV. Über die isomeren Phenylparakonsäuren (in Gemeinschaft mit **P. Jehl**). Bedeutend bessere Ausbeuten an Phenylisoparakonsäure (30—33%) erhält man nach dem Verf. von Fichter u. Dreyfus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1453; C. **1900**. I. 37), wobei das Ansäuern unter Abkühlung von Bedeutung ist. Bei Verss., das durch Ausäthern erhaltene Säuregemisch, welches aus in Chlf. l. Phenylparakonsäure u. in Chlf. unl. Phenylisoparakonsäure besteht, mittels wasserfreier Lösungsmittel zu trennen, konnte wasserfreie Phenylparakonsäure (F. 121°) isoliert werden. — Um die Bedingungen festzustellen, unter denen die Umwandlung der Phenylparakonsäure in ihr Stereoisomeres erfolgt, wurden folgende Unterss. ausgeführt: 1. Kocht man Phenylisoparakonsäure mit wss. NaOH längere Zeit unter Rückfluſs, so wird annähernd dieselbe Menge derselben zurückgewonnen, als sich beim Kochen der Phenylparakonsäure bildet; es besteht somit ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen beiden Isomeren. 2. Beim Erhitzen der Phenylisoparakonsäure mit W. am Rückfluſskühler oder im Einschluſsrohr auf 140° tritt keinerlei Rk. ein, bei 180° aber weitgehende Zers. 3. Durch Kochen mit wss.

HCl wird Phenylisoparakonsäure vollständig zers. unter B. von Phenylparakonsäure, Phenylisocrotonsäure und Phenylbutyrolakton. 4. Beim Kochen des Ba-Salzes der aufgespaltenen Phenylisoparakonsäure findet keine Umlagerung statt. — Vff. haben ferner konstatiert, daſs Phenylisoparakonsäure bei trockner Dest. dieselben Destillationsprodd. (α-Naphtol, Phenylbutyrolakton, Phenylisocrotonsäure) liefert, wie die stereoisomere Phenylparakonsäure, und daſs ein kleiner Teil der S. unzersetzt überdestilliert. Die hieraus folgende Annahme, daſs Phenylisoparakonsäure sich bei hoher Temperatur teilweise in die stabilere Phenylparakonsäure umlagert, wurde durch Verss. bestätigt. — Was die Trennung der Phenylisoparakonsäure in ihre optisch aktiven Modifikationen durch die betreffenden Strychninsalze anbelangt, so sei auf das Original verwiesen. Die Rückbildung der racemischen Modifikation aus den aktiven SS. läſst sich entweder durch direkte Vereinigung gleicher Mengen der Antipoden oder aus einer der beiden aktiven SS. durch Einw. höherer Temperatur bewirken. Die Trennung der Phenylparakonsäure in ihre optisch aktiven Modifikationen ist bereits von KREUTZ (l. c.) durchgeführt u. beschrieben worden. Eine kurze Übersicht der sechs stereoisomeren Phenylparakonsäuren gibt folgende Tabelle:

	Phenylparakonsäure (wasserfrei)		*Phenylisoparakonsäure*	
Kristallsystem	Racemische Säure: monosymmetr.-holoedrisch		Racemische Säure: monosymmetr.-holoedrisch	
F.	121° (bei nochmaligem Schmelzen 106°)		170°	
	Linksdrehende Säure:	Rechtsdrehende Säure:	Linksdrehende Säure:	Rechtsdrehende Säure:
Kristallsystem	rhombisch-holoedrisch	rhombisch-holoedrisch	rhombisch-holoedrisch	rhombisch-holoedrisch
F.	134°	134°	182°	182°
F. des Strychninsalzes	197—202°	100—102°	165—170°	120—130°
$[\alpha]_D^{20}$ in Ä. (D. 0,793)	—65,33°	+64,33°	—14,51°	+14,72°
$[\alpha]_D^{20}$ in Eg. (D. 1,056)	—76,34°	+75,91°	+7,29°	—6,95°

V. Umlagerungen der Diphenylitakonsäure (in Gemeinschaft mit **A. Rieche**). Diphenylitakonsäure wird selbst durch konz. NaOH nicht in eine isomere S. umgewandelt und gibt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck neben einer nicht näher untersuchten Substanz (F. ca. 204°) die labile Modifikation des *Benzophenons*. Erhitzt man bei vermindertem Druck (10—20 mm), so resultiert unter H_2O-Abspaltung das von STOBBE und KOHLMANN (LIEBIGS Ann. **308**. 98; C. **99**. II. 613) bereits dargestellte *Diphenylitakonsäureanhydrid;* gelbliche Prismen (aus Chlf.) oder Nadeln (aus Bzl.), F. 147—150°; wl. in Ä. und CS_2. Gleichzeitig konnte hierbei auch eine geringe Menge von *Diphenylcitrakonsäureanhydrid*, $C_{17}H_{12}O_3$, isoliert werden; farblose Prismen (aus CS_2), F. 96—98°; ll. in Chlf. und CS_2, zll. in Ä. und Bzl. — Wird Anhydrid in Sodalsg. mit verd. HCl angesäuert, die Fällung in Ä. aufgenommen u. letzterer verdunstet, so resultiert *Diphenylcitrakonsäure* (II.), Nadeln, F. 105—115° unter Zers., ll. in Ä., l. in Chlf. und Bzl., swl. in W. u. CS_2; spaltet sich leicht in W. und Anhydrid. — Ca-Salz, $C_{17}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$, Nadeln. — Ba-Salz, $C_{17}H_{12}O_4Ba + 3^1/_2H_2O$, flache Säulen. — Ag-Salz, $C_{17}H_{12}O_4Ag_2$, unl. in h. W., ziemlich lichtbeständig. — Durch kochende NaOH oder durch Erhitzen des Anhydrids mit W. im Einschmelzrohr auf ca. 200° wird Diphenylcitrakonsäure

vollständig in Diphenylitakonsäure, beim Behandeln mit Natriumamalgam leicht in Diphenylbrenzweinsäure verwandelt. Trotz mannigfacher Verss. ist es Vff. nicht gelungen, zur Diphenylmesakonsäure zu gelangen. (LIEBIGs Ann. **330**. 292—361. 8/1. Straßburg. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

Rudolph Fittig, *Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.* VI. Abhandlung. *Oxydation der Ita-, Ati- und Mesakonsäuren und Einwirkung von Brom auf die Itakonsäuren.* Vf. hat in Gemeinschaft mit seinen Schülern aus jeder der vier isomeren Reihen von ungesättigten zweibasischen SS., mit Ausnahme der Citrakonsäuren, von je zwei SS. sämtliche Oxydationsprodd. isoliert und untersucht. Bei der Dimethylitakonsäure verlief der Oxydationsprozeß nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!=\!\overset{\overset{CO-OH}{|}}{C}\!-\!CH_2\!-\!CO\!-\!OH + 2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + O\!=\!\overset{\overset{CO-OH}{|}}{C}\!-\!CH_2\!-\!CO\!-\!OH$$

unter B. von Oxalessigsäure, die weiter zu Malonsäure und diese weiter zu Oxalsäure oxydiert wird oder in alkal. Lsg. in Oxalsäure und Essigsäure zerfällt. Bei einfach substituierten Itakonsäuren entstehen statt des Acetons die entsprechenden Aldehyde. Durch Eintritt einer langen Kohlenstoffkette wird das Molekül der Itakonsäure beständiger. Hexylitakonsäure wird in normaler Weise zu Hexyloxyparakonsäure oxydiert, aber gleichzeitig findet auch Spaltung in Önanthol und Oxalsäure statt. — Bei der Dimethylatikonsäure ist die Hauptrk. wieder eine Spaltung, bei der glatt Formaldehyd und Lävulinsäure (primär entsteht die unbeständige Acetobernsteinsäure) gebildet werden. Gleichzeitig resultiert durch normale Oxydation die entsprechende zweibasische Dioxysäure, die beim Ansäuern in Isoheptodilakton übergeht. Als fast einziges Oxydationsprod. der Hexylatikonsäure entsteht eine zweibasische, sehr beständige S., $C_{11}H_{18}O_6$, die keine Oxylaktonsäure u. mit der früher (cf. LIEBIGs Ann. **305**. 13; C. **99**. I. 732) aus Hexylbromisoparakonsäure erhaltenen S., $C_{11}H_{18}O_6$, nicht identisch ist. Außer dieser Verb. ließ sich noch ein neutraler Körper von der Zus. des Dilaktons, $C_{11}H_{16}O_4$, isolieren; die Konstitution beider Körper ist noch nicht aufgeklärt. — Methyl- und Äthylmesakonsäure werden nach dem Schema:

$$R\!-\!CH_2\!-\!\overset{\overset{CO-OH}{|}}{C}\!=\!CH + 3O = R\!-\!CH_2\!-\!\overset{\overset{CO-OH}{|}}{C}O + \underset{\underset{CO-OH}{|}}{CO-OH}$$

in α-Ketonsäuren (Methyl- und Äthybrenztraubensäure) und Oxalsäure gespalten. Außerdem resultierten in beiden Fällen geringe Mengen von Ameisensäure, Malonsäure und Oxalsäure als Nebenprodd., bei Oxydation der Äthylmesakonsäure auch Buttersäure.

Vf. hat fernerhin im Anschluß an seine früheren Unterss. (vgl. LIEBIGs Ann. **256**. 50; **304**. 189; **305**. 17; C. **90**. I. 635; **99**. I. 665. 732) das Verhalten der Itakonsäuren gegen Brom eingehender studiert. Sowohl Methyl- als auch Isobutylitakonsäure geben mit Br in der Hauptsache nur die Dibromide (Itadibrombrenzweinsäuren) und nur ein geringer Teil derselben geht unter HBr-Abspaltung in die entsprechenden Bromparakonsäuren über. Beim Erwärmen mit W. gehen die Dibromide in Bromlaktonsäuren (I.), und beim weiteren Erwärmen in die entsprechenden, ungesättigten Akonsäuren über. Gleichzeitig aber findet die für die β-gebromten SS. charakteristische Spaltung statt in gebromte β,γ-ungesättigte, einbasische SS., CO_2 und HBr:

$$R\cdot CHBr\cdot \overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C}Br\cdot CH_2\cdot COOH = R\cdot CH{=}CBr\cdot CH_2\cdot COOH + CO_2 + HBr.$$

Experimenteller Teil. I. Oxydation der Dimethylitakonsäure und Dimethylatikonsäure (in Gemeinschaft mit **A. Schwärtzlin**). 1. *Dimethylitakonsäure.* Macht man eine stark verd. wss. Lsg. von Terakonsäure mit Na_2CO_3 schwach alkalisch und läſst unter Eiskochsalzkühlung allmählich $KMnO_4$-Lsg. zutropfen, so resultieren als einzige Oxydationsprodd. nur Aceton, Essigsäure und Oxalsäure, bezüglich deren Isolierung auf das Original verwiesen werden muſs. Wird die, unter Vermeidung zu groſser Wassermengen, immer sorgfältig kalt gehaltene Oxydationsfl. schnell von dem Mangannd. abfiltriert, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, behufs Entfernung der unverändert gebliebenen Terakonsäure mit Ä. teilweise extrahiert und hierauf mit $^1/_{10}$ ihres Volumens konz. H_2SO_4 unter vorsichtiger Kühlung versetzt, so läſst sich durch längeres Ausschütteln mit Ä. die bereits von FENTON und JONES (J. Chem. Soc. London **77**. 77; C. **1900**. I. 170 u. 327) beschriebene *Oxalessigsäure* isolieren; weiſse Aggregate (aus Ä.), F. 176—180° unter plötzlicher Zers., ll. in Ä., A. und Aceton, wl. in k. W., Bzl. und Chlf. — Ag-Salz, prismatische Kristalle. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, gelbliche Nadeln (aus Ä.), F. 98—102°, identisch mit dem von WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3225) und BUCHNER (Ber. Dtsch. chem Ges. **22**. 2929) aus Oxalessigester dargestellten Hydrazon. Erwärmt man seine Lösung mit verdünnter H_2SO_4, so bildet sich *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure*, Nadeln (aus Ä.), die sich bei 240 bis 245° zu zersetzen beginnen u. bei 263° völlig geschmolzen sind. Hydrazon, sowie sein Derivat lösen sich in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe und geben mit Eisensalzen purpurrot gefärbte Lsgg. — 2. Die in analoger Weise mit *Dimethylatikonsäure* ausgeführte Oxydation ergab als flüchtiges Oxydationsprod. Formaldehyd, der mit NH_3 das charakteristische *Hexamethylentetramin* lieferte, wasserhelle Kristalle (aus A.), F. 100—105°, die weder rhombisch (vgl. WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1842), noch Rhomboeder oder Prismen (vgl. BUTLEROW, LIEBIGS Ann. **115**. 323), noch regulär (vgl. DELÉPINE, Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 475) sind, sondern dem tesseralen System (holoedrische Abteilung) angehören. Ein weiteres Hauptprod. bei der Oxydation war *Lävulinsäure*, die teils als solche, teils in Form ihres Ag-, bezw. Ca-Salzes identifiziert wurde. In geringerer Menge hatte sich *Isoheptodilakton* neben sehr wenig Essigsäure gebildet.

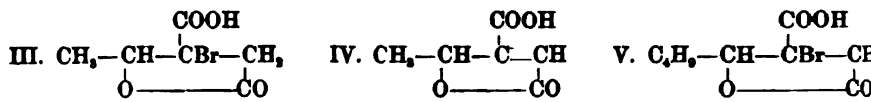
II. Oxydation der Hexylitakonsäure und Hexylatikonsäure (in Gemeinschaft mit **J. Simon**). 1. Die Oxydation der *Hexylitakonsäure* lieferte in schwach alkalischer Lsg. neben *Önanthol* und Oxalsäure die *Hexyloxyparakonsäure* (II.), rhombische Tafeln (aus absolutem Ä.), F. 103—104°; ll. in Ä., swl.

$$\text{I.}\quad R\cdot \underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{CH}\cdot \overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C}Br\cdot \underset{\underset{\displaystyle CO}{|}}{CH_2} \qquad\qquad \text{II.}\quad CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot \underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{CH}\cdot \overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C}(OH)\cdot \underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{CH_2}$$

in k. W. und Bzl., leichter in der Wärme. — Ba-Salz, $(C_{11}H_{17}O_5)_2Ba + H_2O$, Nadeln, ll. in k. W.; Ca-Salz, $(C_{11}H_{17}O_5)_2Ca + 2^1/_2H_2O$, Nadeln, ll. in W.; Ag-Salz, käsiger Nd., zll. in w. W. unter Zers. — Beim Erwärmen mit freien Basen liefert Hexyloxyparakonsäure die viel schwerer l. Salze der *Hexylitaweinsäure*: Ba-Salz, $C_{11}H_{18}O_6Ba$, in W. swl. — Ca-Salz, amorphes Pulver. Verss., aus diesen Salzen die freie S. zu erhalten, führten zu keinem Resultat. — 2. Vff. haben die Darstellungsmethode der *Hexylatikonsäure* etwas verbessert, indem sie insbesondere das 10-stündige Kochen der Hexylitakonsäure mit 20%ig. NaOH ohne Unterbrechung fortsetzten. Die in üblicher Weise ausgeführte Oxydation mittels $KMnO_4$ ergab die zweibasische *Säure* $C_{11}H_{18}O_5$, weiſse Nädelchen, F. 122,5—123° (aus Ä.),

126—127° (aus h. W.). — Ca-Salz, $C_{11}H_{13}O_6Ca$, weiſse Blättchen, wenig über 100° Zers. — Ag-Salz, $C_{11}H_{16}O_5Ag_2$, weiſser Nd. — Beim Umkristallisieren dieser S. wurde in geringer Menge noch ein *Dilakton*, $C_{11}H_{16}O_4$, erhalten; Nadeln (aus absol. Ä.), F. 185—186° unter Zers., wl. in Ä. und Chlf., fast unl. in k. W. Auch dieses Dilakton ist mit dem früher aus Hexylbromisoparakonsäure von FITTIG u. STUBER erhaltenen nicht identisch.

III. Oxydation der Methyl- und Äthylmesakonsäure (in Gemeinschaft mit **W. Dannenberg**). 1. Zur Isolierung der Oxydationsprodd. der *Methylmesakonsäure* ist es am vorteilhaftesten, das Filtrat vom Mangansuperoxydhydrat sofort mit H_2SO_4 anzusäuern und die saure Fl. direkt mit Wasserdämpfen zu destillieren.



Neutralisiert man das wss. Destillat mit Bariumcarbonat, so resultiert methylbrenztraubensaures Barium, $(C_4H_5O_3)_2Ba + H_2O$ (weiſse Blättchen, ll. in h. W.), aus dem *Methylbrenztraubensäure* isoliert wurde. — *Hydrazon*, hellgelbe Nadeln, F. 144 bis 145°. In den Mutterlaugen des Ba-Salzes der Ketonsäure konnte als einzige Fettsäure noch Ameisensäure nachgewiesen werden. — Der Rückstand der Wasserdampfdest. enthielt Oxalsäure und Malonsäure. — 2. Die in analoger Weise ausgeführte Oxydation der *Äthylmesakonsäure* ergab als Nebenprodd. die mit Wasserdämpfen flüchtigen Buttersäure und Ameisensäure und die im Rückstand befindlichen Oxalsäure und Malonsäure, als Hauptprodukt die flüchtige *Äthylbrenztraubensäure*, $CH_3—CH_2—CH_2—CO—COOH$, farblose Fl., Kp. 179°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 und Lg., zl. in W. — Ba-Salz, $(C_5H_7O_3)_2Ba + H_2O$, Blättchen oder Tafeln; ll. in h. W.; Ca-Salz, $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$, Tafeln, in W. leichter l. als Ba-Salz; Ag-Salz, $C_5H_7O_3Ag$, farblose Nadeln (aus W.) *Hydrazon*, hellgelbe Nadeln (aus Ä.-Lg.) F. 114—115° unter Zers., sehr beständig und nicht identisch mit der von BRUNNER (Monatshefte f. Chemie **15**. 751) erhaltenen Verb. vom F. 98°. — Reduziert man Äthylbrenztraubensäure mittels Na-Amalgam, so entsteht die bereits von MENOZZI (Gaz. chim. ital. **14**. 17; C. **85**. 921) dargestellte *α-Oxyvaleriansäure*, $CH_3—CH_2—CH_2—CH(OH)\cdot COOH$, kristallinisch, äuſserst hygroskopisch, F. 34° (nach MENOZZI: 31°). Die Eigenschaften des Zn-Salzes, $(C_5H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$ (Nadeln) und Ca-Salzes, $(C_5H_9O_3)_2Ca$ stimmen mit den Angaben MENOZZIs überein.

IV. Einw. von Brom auf die Methyl- und Isobutylitakonsäure (in Gemeinschaft mit **O. Scheen**). 1. Läſst man zu einer durch Eis gekühlten Suspension gepulverter *Methylitakonsäure* langsam die berechnete Menge Brom (1 Mol.) zutropfen, so scheidet sich das Methylitakonsäuredibromid aus, während aus den Mutterlaugen durch Extraktion mittels Chlf. Methylbromparakonsäure isoliert werden kann. *Methylitakonsäuredibromid* (*Methylitadibrombrenzweinsäure*), $CH_3—CHBr—CBr(COOH)—CH_2—COOH$, Drusen oder Säulen (aus Ä.-Lsg.), F. 174° unter lebhafter Zers.; sll. in Ä. u. A., unl. in Chlf. u. Lg., kaum l. in k. W. — Erwärmt man das Dibromid mit W. vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Beendigung der starken Gasentwicklung und schüttelt das Reaktionsprod. mit Ä. aus, so resultiert aus dem Rückstand der äth. Lsg. mittels eines Chlf.-Lg.-Gemisches neben wenig Methylakonsäure als Hauptprod. *β-Brom-β-γ-pentensäure*, $CH_3—CH{=}CBr—CH_2—COOH$, perlmutterglänzende Tafeln (aus Lg. oder W.) F. 54°; sll. in Ä., A. u. Chlf., zl. in k. Lg. — Da jedes der beiden Bromatome im Dibromid zu einer Carbonylgruppe in β-Stellung steht, konnten zwei verschieden konstituierte SS. entstehen. Daſs die Brompentensäure obiger Konstitution entspricht,

wurde durch Reduktion der S. zu *β-γ-Pentensäure* mittels Na-Amalgam festgestellt. Auch das für die β-γ-Pentensäure am meisten charakteristische, schon früher beschriebene (LIEBIGs Ann. **283**. 97) Dibromid, die *β-γ-Dibromvaleriansäure* (farblose Kristalle, F. 65—65,5°) konnte aus dem β-γ-pentensaurem Barium isoliert werden. — Die bei Einw. von Br auf Methylitakonsäure nur in geringer Menge entstehende *Methylbromparakonsäure* (III.) — kleine Würfel (aus Chlf.), F. 138° unter Zers.; sll. in Ä., A. u. w. W., zwl. in Chlf., unl. in Lg. — geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Methylparakonsäure über. — Wird Methylbromparakonsäure in wss. Lsg. 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, so resultiert *Methylakonsäure* (IV.), Säulen (aus W.), F. 159,5—160°; ll. in Ä. u. A., wl. in w. Chlf., unl. in Lg. — Ba-Salz, $(C_5H_5O_4)_2Ba$, Nadeln, sll. in W., unl. in A. — Ca-Salz, $(C_5H_5O_4)_2Ba$, ist noch leichter in W. l. als das Ba-Salz, unl. in A. — Beim Behandeln mit Na-Amalgam geht Methylakonsäure leicht in Methylparakonsäure über.

2. *Isobutylakonsäure* (in Gemeinschaft mit **J. Kraencker**). Diese S. (vgl. LIEBIGs Ann. **256**. 97) wurde mit W. innig gemischt u. unter Eiskühlung allmählich Brom hinzugefügt. Aus dem ölig-kristallinischen Reaktionsprod. konnten mittels eines Gemisches von Ä.-Chlf. neben Isobutylbromparakonsäure das in Clf. schwerer l. Dibromid der Isobutylatikonsäure gewonnen werden. Erwärmt man *Isobutilitadibrombrensweinsäure* (*Isobutylitakonsäuredibromid*), $C_4H_9—CHBr—CBr(COOH)—CH_2—CO—OH$ (weiße Warzen oder Pulver, F. 168—171° u. Zers.; sll. in Ä., zwl. in Chlf., swl. in Lg., kaum löslich in k. W.) mit der 20-fachen Menge W. auf dem Wasserbade, so entweicht lebhaft CO_2, u. aus dem öligen Reaktionsprod. läßt sich mittels Lg., bezw. Ä.-Chlf. neben der schon früher (LIEBIGs Ann. **256**. 103) beschriebenen *Isobutakonsäure* noch etwas *Isobutylbromparakonsäure* (V.) isolieren, die zweifellos ein intermediäres Prod. zwischen dem Dibromid und der Isobutakonsäure ist; farblose Nadeln (aus Chlf.) F. 144—145° unter Zers.; sll. in Ä., zl. in Chlf., wl. in Lg. — Der bei der Zers. des Dibromids (siehe oben) als Hauptprod. gebildete ölförmige Körper wurde mehrmals mit Wasserdämpfen destilliert u. das im Destillat abgeschiedene Öl über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet. Das so gereinigte Prod. erstarrte in einer Kältemischung leicht zu einer weißen Kristallmasse, die aus *Bromisoktensäure*, $(CH_3)_2CH—CH_2—CH = CBr—CH_2—CO—OH$ (F. 14—15°) bestand. Zum Nachweis, daß diese S. ein Bromsubstitutionsprod. der β-γ-Isoktensäure ist, wurde sie in schwach alkal. Lsg. mit überschüssigem Na-Amalgam behandelt, die Fl. mit H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Der mit Wasserdampf übergetriebene Ätherrückstand lieferte die bereits von FITTIG u. SCHNEEGANS (LIEBIGs Ann. **255**. 103) beschriebene *Isoktensäure*, $(CH_3)_2CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CO—OH$, gelbliches Öl, Kp. 229—232°. — Auch die durch Kochen mit H_2SO_4 bewirkte B. des *Isoktolaktons* bewies, daß die S. wirklich eine β-γ-ungesättigte S. ist. (LIEBIGs Ann. **331**. 88—150. 26/1. Straßburg. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

Robert Selby Morrell u. Edward Kenneth Hanson, *Spaltung der α,β-Dioxybuttersäure in ihre optisch aktiven Konstituenten.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 20.) Es wurden das Brucin-, Chinin-, Cinchonin-, Strychnin-, Morphin- und Chinidinsalz der *α,β-Dioxybuttersäure* (β-Methylglycerinsäure) dargestellt. Das Brucinsalz, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_4H_8O_4$, kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 236° unter Zers., ist sll. in W., zl. in h. absol. A. (1 Tl. löst sich in 15 Tln. sd. A.), u. hat in A. (c = 1,333) $[\alpha]_D^{20} = -15°$, in W. (c = 9,983) $[\alpha]_D^{16} = -28{,}12°$. Das Chininsalz schm. bei 174° ohne Zers., ist sll. in W. und absol. A., swl. in Bzl. und hat in A. (c = 2) $[\alpha]_D^{20} = -130°$, in W. (c = 4,535) $[\alpha]_D^{16} = -108{,}93°$. Das Cinchonin-, Strychnin- u. Morphinsalz sind sll. in W. u. A. und konnten nicht in kristallinischer Form erhalten werden. Das Chinidin-l-Salz, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_4H_8O_4 + 2H_2O$, kristallisiert in sechsseitigen Platten vom F. 114° ohne Zers. u. hat $[\alpha]_D^{18} =$

$+142{,}2°$; bei 14,9° enthalten 100 g einer gesättigten wss. Lsg. 1,64 g des Salzes. — *l-β-Methylglycerinsäure* kristallisiert in hexagonalen Platten vom F. 74—75° und ist ll. in A., swl. in trockenem Ä.; ihr Ba-Salz, $Ba(C_4H_7O_4)_2$, Nadeln aus W., hat $[\alpha]_D^{16} = -20{,}63°$ (c = 6,2683). — Das Ba-Salz der *d-β-Methylglycerinsäure*, $Ba(C_4H_7O_4)_2$, welches aus den Mutterlaugen des Chinidin-l-Salzes als Sirup gewonnen wurde, hat $[\alpha]_D^{20} = +17{,}03°$ (c = 7,058). — Das racemische β-methylglycerinsaure Ba ist in W. viel weniger l. als das d- u. l-Salz u. kristallisiert aus W. in Nadeln, die 2 Mol. H_2O enthalten. (J. Chem. Soc. London **85**. 197—203. 29/2. Cambridge. Gonville and Caius College Laboratory.) Henle.

L. Lindet, *Über die Inversion des Zuckers.* Vf. hat die Verhältnisse, welche bei der Inversion des Zuckers durch W. — es wurde stets eine 10%ig. Zuckerlsg. 4 Stdn. im sd. Wasserbade erhitzt — obwalten, studiert. Den Beweis für die verschiedene Acidität der Zucker erbrachte Vf. durch die Best. der elektrischen Leitfähigkeit; dieselbe ergab, die Leitfähigkeit des dest. W. = 1 gesetzt, für *Saccharose* den Wert 1,3, für *Lävulose* den Wert 3,7 und für *Glucose* den Wert 5,1. Der Zusatz von $^1/_{3000}$ Invertzucker zur Saccharoselsg. erhöhte die Inversion um das Doppelte; die verschiedenen Raffinaden des Handels gaben Resultate, die mit deren Glucosegehalt schwankten. Besteht das Gefäfs, in dem die Inversion vorgenommen wird, aus Glas, speziell aus weifsem Glas, so entzieht die Fl. demselben so viel Alkalisilikat, dafs die geringe Acidität der Zucker abgestumpft und die B. von Invertzucker verzögert oder gar verhindert wird. Kocht man in ein u. demselben Kolben stets neue Zuckerlsgg., so steigt die Menge des Invertzuckers von 1 auf 4 und 5 und bleibt dann ziemlich konstant. Kocht man den Kolben vorher mit W. oder verd. SS. aus, so wird gleich anfangs das Maximum an Invertzucker gebildet. Verwendet man an Stelle der Glasgefäfse solche aus Metall, so schwankt die Menge an Invertzucker von 1—20, je nach der Natur des Metalles. Setzt man den Zuckerlsgg. diese Metalle in Form von Drehspänen oder Körnern zu, so beobachtet man beim Cu, Pb, Sn, Bi eine beträchtliche, beim Al, Sb eine geringere Zunahme, beim Co, Fe, Zn, Cd, Mg dagegen eine Verzögerung der Inversion, während Ni, Cr, As, Au, Pt, Ag, Hg einflufslos sind. Diese verschiedene Wirkung der Metalle beruht zum Teil auf der B., bezw. Nichtb. von Hydroxyden, zum Teil (beim Cu) auf der B. einer Spur S., wahrscheinlich durch Reduktion des Zuckers. Der Einfluſs der Hydroxydb. auf die Inversion findet eine Bestätigung in dem Umstand, dafs beim Kochen einer lufthaltigen Zuckerlsg. in Metallgefäfsen die Inversion eine gröfsere ist, als beim Erhitzen zuvor ausgekochter, luftfreier Zuckerlsgg.

Die Metalle besitzen einen um so günstigeren Einfluſs auf die Inversion des Zuckers, je geringer die Bildungswärme ihrer Verbb., und je gröfser die Neigung derselben zur chemischen Zers. ist, je schwerer die Verbb. in wss. Lsg. dissociieren, je weniger Wärme sie bei der Ionisation entwickeln, und je geringer die elektrolytische Lösungstension ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 508—10. [22/2.*].) Düsterbehn.

Arthur Landauer Stern, *Die sogenannte Hydrozellulose.* Wenn man Zellulose unter bestimmten Bedingungen der Einw. verd. SS. aussetzt, so wird die Zähigkeit der Fasern zerstört, und sie zerfällt zu einem Pulver, welches Hydrozellulose genannt und dem die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zugeschrieben worden ist. Es hat sich nun gezeigt, dafs bei der genannten Rk. in Wirklichkeit keine Gewichtszunahme, sondern im Gegenteil ein Gewichtsverlust statthat, und dafs geringe Mengen einer l. Substanz gebildet werden, die aller Wahrscheinlichkeit nach zum Teil aus d-Glucose besteht. Die elementare Zus. des Pulvers ist identisch mit der der Zellulose, und die früheren gegenteiligen Feststellungen sind falschen experimentellen Methoden zuzuschreiben. Eine hydrierte Zellulose wird unter den genannten Bedingungen

nicht gebildet, sondern es findet die gleiche Hydrolyse statt, wie sie andere Kohlehydrate unter analogen Bedingungen erleiden. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 43. 27/2. [17/2.*].) HENLE.

Charles Edward Fawsitt, *Notiz über die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung einiger organischer Substanzen und der Dichte ihrer Lösungen.* Die D. wss. Lsgg. verschiedener Salze in äquivalenten Mengen ist eine additive Eigenschaft; die Hauptbeziehungen gibt VALSONs Gesetz der Moduli. Die Beziehung zwischen der D., welche Lsgg. organischer Substanzen (schwache Elektrolyte oder Nichtelektrolyte) aufweisen, und deren chemischer Zus. oder Konstitution kennt man noch nicht so genau. Es wurde die D. einer Reihe von Amiden in wss. Lsg. bei 25° gemessen; die Lsgg. enthielten in 1 l 1 g-Mol. Substanz. Die D.D. der Lsgg. von *Harnstoff*, *Methylharnstoff* u. *as-Dimethylharnstoff* sind 1,0155, 1,0137 u. 1,0107; ein Vergleich dieser Zahlen mit den von KANITZ (Z. f. physik. Ch. **22**. 336; C. **97**. I. 1118) für NH_3 (0,9932), Methylamin (0,9886) und Dimethylamin (0,9856) erhaltenen Werten zeigt, daſs die Differenzen zwischen zwei entsprechenden Ziffern ziemlich nahe beieinander liegen. Die D.D. der Lsgg. von *Acetamid*, *Propionamid* u. *Buttersäureamid* sind 1,0040, 1,0028 u. 1,0006; die von REYHER (Z. f. physik. Ch. **2**. 744; C. **88**. 1499) für Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure ermittelten Werte sind 1,0084, 1,0066 u. 1,0040 und zeigen eine ähnliche Verwandtschaft. Man sieht also, daſs die D. solcher Lsgg. zu einem erheblichen Teil eine additive Eigenschaft ist, indes spielt die Konstitution auch eine gewisse Rolle, denn isomere Substanzen liefern verschiedene Resultate. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 42—43. 27/2. [17/2.*].) HENLE.

Augustus Edward Dixon, *Gewisse organische Phosphorverbindungen.* Das Studium der Einw. von Halogenphosphor auf Metallthiocyanate (J. Chem. Soc. London **79**. 541; C. **1901**. I. 825) ist fortgesetzt und es sind Phosphor- und Phosphorylthiocyanate isoliert worden. *Phosphortrithiocyanat*, $P(CNS)_3$, aus PCl_3 und NH_4-Thiocyanat in Bzl., ist ein fast farbloses Öl vom Kp_{15}. 163° und $D^{15,5}$. 1,487. Wird es mit W. behandelt, so erleidet ein Teil rasch Hydrolyse unter B. von phosphoriger S. u. Thiocyansäure; der Rest wird auſserordentlich langsam hydrolysiert, zeigt aber im übrigen in Eigenschaften oder Zus. keine wesentlichen Unterschiede gegenüber einem der Einw. von W. nicht unterworfenen Präparat. — *Phosphoryltrithiocyanat*, $PO(CNS)_3$, aus $POCl_3$, ist ein blaſsgelbes, stark lichtbrechendes Öl vom Kp_{21}. 175° u. $D^{13,5}$. 1,520; es wird durch k. W. vollständig hydrolysiert unter B. von Phosphorsäure, Thiocyansäure und etwas Isoperthiocyansäure.

Die Substanzen verhalten sich nicht nur wie Thiocyanate, sondern zeigen bis zu einem gewissen Grade auch die Eigenschaften von Thiocarbimiden. Durch alkal. Pb- und Ag-Salze werden sie entschwefelt; mit Anilin verbinden sie sich spontan unter Fixierung von 1 oder 3 Mol., je nach den dargebotenen Mengenverhältnissen, hierbei liefern sie amorphe, in k. W. unl., feste Körper. In Berührung mit h. W. werden diese Additionsprodd. leicht hydrolysiert und liefern in allen Fällen annähernd 1 Mol. eines monosubstituierten Thioharnstoffs; gleichzeitig entwickelt sich wenig H_2S, wogegen der Rest des S als Thiocyansäure erscheint. — Gewisse Proben, welche angewandt werden, um Thiocyanate von Thiocarbimiden zu unterscheiden (wie z. B. die Behandlung der alkoh. Lsg. mit Na oder die Behandlung mit Thioessigsäure), können auf Acylthiocyanate nicht mit Sicherheit übertragen werden. Die letzteren sind, soweit sie bisher untersucht wurden, sämtlich tautomer in dem Sinne, daſs sie unter geeigneten Bedingungen sich in gröſserem oder geringerem Maſse als Thiocarbimide verhalten können, wenn nämlich ihr Reaktionsvermögen in dieser Richtung gemessen wird durch die Fähigkeit, mit welcher sie Anilin in

Form eines direkten n-Phenylthioharnstoffderivats zu fixieren vermögen. (Proceedings Chem. Soc. **30**. 41—42. 27/2. [17/2.*].) HENLE.

F. M. Jaeger, *Über molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen.* Die Symmetrie des chemischen Moleküls ist bestimmend für die des kristallographischen, also des Kristalles. Da nun das chemische Molekül an sich einfacher ist, da ferner im Flüssigkeitszustande die molekularen Verhältnisse auch viel weniger kompliziert sind, als im festen, so darf man, von jenem ausgehend, hoffen, einen Einblick in die räumliche Struktur und die gegenseitigen Symmetrieverhältnisse der nach den in Bezug auf die molekulare Konstitution des Bzl. herrschenden Anschauungen in gewissem Falle möglichen stellungsisomeren Derivate zu gewinnen. Von diesem Gedanken geht Vf. aus und gibt dann zunächst eine Aufzählung der Fälle von Stellungsisomerie aus der Literatur, in der nach der Art der Ortsvertauschung Unterabteilungen gemacht sind. Das vorhandene Material erweist sich für den angegebenen Zweck wenig brauchbar und sehr unvollständig, immerhin scheint sich zu ergeben, daſs die Metastellung die am meisten symmetrische, die Parastellung die abweichendste ist. Sollte sich dies allgemein bestätigen, so wäre für die Diskussion der relativen Symmetriewerte der drei Substitutionsstellen im Bzl. viel gewonnen. Vf. untersucht dann die 6 möglichen *stellungsisomeren Tribromtoluole* näher. Hierbei stellt sich heraus, daſs das 1,2,3,4- und das 1,3,4,5-Derivat, welche beide die drei Br-Atome in vicinaler Stellung haben, die höchste Symmetrie (rhombisch, bezw. tetragonal, gegenüber monoklin bei den anderen) haben. Weiter wurden die Schmelzkurven binärer Gemische der sechs Verbb. ermittelt. Es ergab sich zwischen 1,2,4,6- und 1,2,3,5- vollkommene Isomorphie, zwischen 1,2,4,5- und 1,3,4,5-Tribromtoluol äuſserst nahe Verwandtschaft. Beim 1,2,4,6- u. 1,2,3,5-Tribromtoluol zeigt sich der gleiche molekulare Bau insofern, als die Schmelzkurve beider Körper eine kontinuierliche krumme Linie mit einem absoluten Maximum ist. Beim 1,2,4,5- und 1,2,3,6-Tribromtoluol resultiert durch Zusatz der gleichen Molekülzahl einer der beiden Verbb. die gleiche Depression der FF. Die Schmelzkurven der binären Gemische mit 1,3,4,5- oder 1,2,3,4-Tribromtoluol als dem einen Konstituenten weichen mehr oder weniger von den übrigen Schmelzkurven ab. Die Verbb. mit höchster D. besitzen kristallographisch niedere Symmetrie. Aus der erwiesenen Isomorphie zweier stellungsisomerer Benzolderivate ist auf fast identischen molekularen Bau derselben, nämlich des 1,2,4,6- und des 1,2,3,5-Tribromtoluols, zu schlieſsen. Es fragt sich nun, wie das mit der herrschenden Ansicht über das gegenseitige Verhältnis der Substitutionsorte des Benzolmoleküls in Einklang zu bringen ist. Die an Identität grenzende Verwandtschaft des 1,2,4,6- mit dem 1,2,3,5-Molekül würde verständlich werden, wenn die Substituenten CH_3 und Br sich morphotropisch gleichwertig verhielten. Daſs dies der Fall sein wird, ergibt sich aus den sogenannten sterischen Hemmungen, aus TRAUBEs Ansichten über das Verhältnis der Volumina solcher Radikale und Atome, sowie aus GROTHs Nachweis der Erniedrigung der Kristallsymmetrie durch die in Frage stehenden Substituenten. Üben nun CH_3 und Br in Bezug auf Raumerfüllung analoge Funktionen aus, so kann zwischen 1,2,4,6- und 1,2,3,5-Tribromtoluol innige Verwandtschaft bestehen, daſs damit aber noch keine endgültige Erklärung gegeben ist, beweist das Fehlen gleicher kristallographischer Beziehungen zwischen den in Bezug auf die Substituentenorte im Molekül gleich gebauten 1,2,5,6- und 1,2,3,4-Körpern. Es muſs also jede Substitution im *Benzolmolekül* eine Deformierung desselben nach sich ziehen, deren verschiedener Grad im einzelnen Falle vorläufig unbekannt ist. Zum Schluſs weist Vf. auf das weite Feld hin, welches sich auf Grund seiner Befunde der kristallographisch-chemischen Forschung auftut. (Z. f. Kristall. **38**. 555—601.) ETZOLD.

Julius Berend Cohen und **James Miller**, *Einfluſs der Kernsubstitution auf die Geschwindigkeit der Oxydation der Seitenkette. I. Oxydation der Mono- und Dichlortoluole.* (J. Chem. Soc. London **85**. 174—79. 29/2. Leeds. Yorkshire College. — C. **1904**. I. 651.) HENLE.

August Klages und **Richard Sautter**, *Über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe.* Derartige Verbb. muſsten sich auf 2 Wegen synthetisch erhalten lassen: 1. durch Spaltung von KW-stoffen mit einem asymm. C-Atom in der Seitenkette und 2. durch Einführung optischaktiver Reste in den Benzolkern. — KW-stoffe der ersteren Art sind nach dem Verf. von KLAGES (vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3688; C. **1903**. II. 1425) durch Reduktion 1¹-alkylierter Styrole mit Na + A. jetzt leicht zugänglich. Ihre direkte Spaltung durch Pilzaussaat, fraktionierte Kristallisation oder mit Hilfe optisch-aktiver Verbb. war natürlich nicht durchführbar, vielmehr muſsten sie zunächst in racemische Basen oder SS. umgewandelt werden, deren Zerlegung nach den PASTEURschen Methoden dann zu versuchen war. — Für diesen Zweck scheinen die *Sulfosäuren* gut geeignet zu sein; da optisch-aktive Benzole wenig zur Racemisierung neigen und weder durch Lösen in konz. H_2SO_4, noch durch Erhitzen mit alkoh. Kali ihr Drehungsvermögen einbüſsen, dürfte die Herausspaltung des SO_3H-Restes aus den aktiven Sulfosäuren im gewünschten Sinne durchführbar sein. Festgestellt ist bereits, daſs eine Lsg. von *sekundärem butylbenzolsulfosaurem Ammonium* (5 : 1000) einen geeigneten Nährboden für Penicillium darbietet. — Eingehender haben die Vff. bisher nur den zweiten der oben skizzierten Wege studiert: Sie gingen hierbei vom reinen *optisch-aktiven Amylalkohol* aus, den sie — allerdings nach Überwindung sehr erheblicher Schwierigkeiten — nach dem Verf. von MARCKWALD u. MC KENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 479. 485; C. **1901**. I. 666. 667) erhielten: 20 Liter böhmisches Melassefuselöl lieferten beim Fraktionieren an einer $1^1/_2$ m hohen Kolonne 8800 g Amylalkohol vom Kp. 127—130°, der 42—61% des aktiven Bestandteils enthielt. Dieses Prod. wurde durch 4-stdg. Erhitzen mit HCl in 63 Sektflaschen auf 100° esterifiziert; der hierbei unverestert gebliebene Anteil (1450 g) drehte —7,46° (l = 2), enthielt also 76% optisch-aktiven Amylalkohol; als Nebenprod. entstanden 6 kg Amylchlorid. — Durch successives Verestern des aktiven Prod. mit 1483 g 3-Nitrophtalsäure und fraktionierte Kristallisation aus Bzl. wurden 307 g aktiver Estersäure vom F. 111—112° erzielt. Die Verseifung lieferte 85 g reinen Amylalkohol vom Kp. 128° u. $[\alpha]_D^{18}$ = —5,89°. — Der so unter Aufwand von 5 Monaten Arbeitszeit gewonnene A. ergab beim Sättigen mit trockenem HJ und Erhitzen auf 100° 65% der Theorie an *optisch-aktivem Amyljodid*, $C_5H_{11}J$. Zwei verschiedene Proben des letzteren zeigten folgende Konstanten: $[\alpha]_D$ = +5,78°, D^{15}_4. 1,5232, n_D = 1,4981, bezw. $[\alpha]_D$ = +5,88°, D^{12}_4. 1,5287, n_D = 1,5007. — Beim Behandeln mit feuchtem Ag_2O lieferten sie den aktiven Amylalkohol von unverändertem Drehungsvermögen zurück. — 20 g Jodid wurden mit 2,4 g Mg in 60 g Ä. zur Rk. gebracht und dann in die auf 0° abgekühlte Lsg. 12 g in Ä. gel. Benzaldehyd eingetropft. Die ölige Mg-Doppelverb. wurde mit Eis + etwas Essigsäure zers., das Prod. durch Bisulfit von Benzaldehyd befreit und im Vakuum fraktioniert. Hierbei gingen unter deutlicher Abspaltung von W. 8 g eines Öles (Kp_{15}. 110—130°) über, das sich als Gemisch von *aktivem Hexenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, mit dem Carbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ erwies; der bei 60—70° sd. Verlauf schien *Diamyl*, $C_5H_{11} \cdot C_5H_{11}$, zu enthalten. — Zur Gewinnung von reinem Hexenylbenzol wurde das Rohprod. in Ä. mit HCl-Gas behandelt und das entstandene Chlorid mit Pyridin auf 125° erhitzt. Der reine KW-stoff ist ein leichtflüssiges, süſslich (diphenylmethanartig) riechendes Öl; Kp_9. 100—103°; D^{15}_4. 0,8906; n_D = 1,5277; $[\alpha]_D^{15}$ = +50,3°. — Das *Dibromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, ist ebenfalls aktiv. Nadeln aus A.; F. 91—92°;

ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; $[\alpha]_D^{15} = +32{,}1°$. — Beim Kochen mit Na + A. lieferte der ungesättigte KW-stoff mit guter Ausbeute *aktives Hexylbenzol (Metho-1³-pentylbenzol)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Cymolartig riechendes, gegen Brom und $KMnO_4$ unempfindliches Öl; Kp_9. 90—91°; Kp_{757}. 220°; $D^{14,5}_4$. 0,8644; $n_D = 1{,}4896$; $[\alpha]_D^{14,5} = +17{,}20°$. — Wie in anderen Fällen, so ist auch hier der Ersatz einer ungesättigten Seitenkette durch den zugehörigen gesättigten Rest von einem starken Verlust im Drehungsvermögen begleitet. — Durch 6% Anhydrid enthaltende H_2SO_4 wird der KW-stoff in eine *Hexylbenzolsulfosäure*, $C_6H_{13} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, umgewandelt, die als rechtsdrehendes, in W. l. Öl isoliert wurde; das Na-Salz ist in Kochsalzlsg. wl. — Ba-Salz, ll. Blättchen. — Hexylbenzol racemisiert sich weder bei 6-stdg. Erwärmen mit Na-Alkoholat auf dem Wasserbade, noch bei 9-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kali auf 160°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 649—55. 20/2. [8/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

Humphrey Owen Jones, *Optisch-aktive Stickstoffverbindungen. d- und l-Phenylbenzylmethylammoniumsalze.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 652). Bei gewöhnlicher Temperatur behalten die Phenylbenzylmethyläthylammoniumkampfersulfonate ihr Drehvermögen wochenlang unverändert bei, beim Erhitzen der Lagg. dagegen tritt Racemisierung ein. — i-Phenylbenzylmethyläthylammoniumbromid, $C_{16}H_{20}NBr$, kristallisiert aus A. in Prismen vom F. 155—156°; das entsprechende l-Bromid, welches aus A. gleichfalls im Prismen vom F. 155—156° erhalten wird, hat in A. $[\alpha]_D = -13{,}4°$, $[M]_D = -41{,}1°$ (0,634 g in 25 ccm). (J. Chem. Soc. London **85**. 223—34. 29/2. Cambridge. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

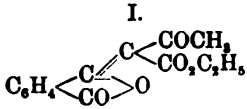
Frederick Daniel Chattaway und **John Mello Wadmore**, *Derivate hochsubstituierter Aniline.* Im Lauf einer Unters. über die Erscheinungen der intramolekularen Neuanordnung bei aromatischen Aminen wurden die folgenden Acylderivate 2,4-di- u. 2,4,6-trihalogensubstituierter Aniline dargestellt. *4-Chlor-6-brombenzanilid*, $C_6H_2Cl^4Br^6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Prismen aus Alkohol, F. 130,5°. — *1-Benzoylchloramino-4-chlor-6-brombenzol*, $C_6H_3Cl^4Br^6 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Platten, F. 62°. — *4-Chlor-6-brompropionanilid*, $C_6H_2Cl^4Br^6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose Prismen, F. 128,5°. — *2-Chlor-4-brombenzanilid*, $C_6H_3Cl^2Br^4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, durchsichtige, farblose Prismen aus A., F. 145°. — *1-Benzoylchloramino-2-chlor-4-brombenzol*, $C_6H_3Cl^2Br^4 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Platten, F. 74°. — *2-Chlor-4-brompropionanilid*, $C_6H_3Cl^2Br^4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose Nadeln, F. 129°. — *1-Benzoylchloramino-2,4,6-tribrombenzol*, $C_6H_2Br_3^{2,4,6} \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose, rhombische Platten, F. 115°. — *4-Chlor-2,6-dibrombenzanilid*, $C_6H_2Cl^4Br_2^{2,6} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, durchsichtige, farblose Platten, F. 194°. — *1-Benzoylchloramino-4-chlor-2,6-dibrombenzol*, $C_6H_2Cl^4Br_2^{2,6} \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose, durchsichtige Prismen, F. 111°. — *4-Chlor-2,6-dibrompropionanilid*, $C_6H_2Cl^4Br_2^{2,6} \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose Prismen, F. 185°. — *1-Propionylchloramino-4-chlor-2,6-dibrombenzol*, $C_6H_2Cl^4Br_2^{2,6} \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$, durchsichtige, farblose Prismen, F. 74°. — *2,6-Dichlor-4-brombenzanilid*, $C_6H_2Cl_2^{2,6}Br^4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Prismen, F. 195°. — *1-Benzoylchloramino-2,6-dichlor-4-brombenzol*, $C_6H_2Cl_2^{2,6}Br^4 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, durchsichtige, farblose Platten, F. 95°. — *2,6-Dichlor-4-brompropionanilid*, $C_6H_2Cl_2^{2,6}Br^4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose Prismen, F. 184°. — *1-Benzoylchloramino-2,4-dichlor-6-brombenzol*, $C_6H_2Cl_2^{2,4}Br^6 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, durchsichtige, farblose Prismen, F. 92°. — *2,4-Dichlor-6-brompropionanilid*, $C_6H_2Cl_2^{2,4}Br^6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose Nadeln, F. 165°. — *2-Chlor-4,6-dibrombenzanilid*, $C_6H_2Cl^2Br_2^{4,6} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Prismen, F. 192°. — *1-Benzoylchloramino-2-chlor-4,6-dibrombenzol*, $C_6H_2Cl^2Br_2^{4,6} \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Prismen, F. 97°. — *2-Chlor-4,6-dibrompropionanilid*, $C_6H_2Cl^2Br_2^{4,6} \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, farblose Nadeln, F. 185,5°. — Die Darst. der Anilide geschah durch Erhitzen des substituierten Anilins mit der äquivalenten Menge Propionyl- bezw. Benzoyl-

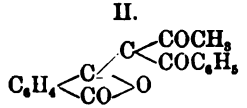
chlorid auf 160—180° bis zum Aufhören der HCl-Entw. und Umkristallisieren des Prod. aus A. oder aus Chlf. + PAe.; die Stickstoffchloride wurden durch Zusatz von überschüssiger, gekühlter Chlorkalklsg. zu dem in Eg. gel. Anilid gewonnen und aus PAe. oder aus einer Mischung von PAe. mit wenig Chlf. umkristallisiert. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 16. 30/1. [20/1.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 179—82. 29/2. St. BARTHOLOMEW's Hospital and College.) HENLE.

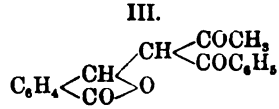
Gabriel Bertrand, *Einwirkung der Lakkase auf Guajakol.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 445.) Nachzutragen ist folgendes. *Dimethyltetraguajakhydrochinon*, $C_{26}H_{34}O_8(CH_3)_2$, Nd. von der Farbe des Mangansulfürs auf Zusatz von W. zur alkoh. Lsg., F. 80°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 185—90. 20/2.) DÜSTERBEHN.

James Dewar und **Humphrey Owen Jones**, *Die chemischen Reaktionen des Nickelcarbonyls. Teil II. Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Synthese von Aldehyden und Anthracenderivaten.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 656). *Mesitylen* liefert mit $AlCl_3$ und Nickelcarbonyl sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei 100° *2,4,6-Trimethylbensaldehyd.* — Der aus Naphtalin bei Einw. von $AlCl_3$ u. Ni-Carbonyl entstehende *Kohlenwasserstoff* $C_{16}H_{12}$ kristallisiert aus Bzl. in gelbstichigen Platten, ist swl. in k. A., leichter l. in h. A. u. h. Bzl. unter B. fluoreszierender Lsgg. u. wird auch gebildet, wenn Nickelcarbonyl u. Benzol bei Ggw. von $AlBr_3$ miteinander reagieren. (J. Chem. Soc. London **85**. 212—22. 29/2. Cambridge. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Carl Bülow u. **Berthold Koch**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Phtalylbenzoylacetons.* Der von E. FISCHER und H. KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 651) aus Phtalylchlorid u. Na-Acetessigester dargestellte Phtalylacetessigester besitzt nach BÜLOW (LIEBIGS Ann. **236**. 184) Formel I.; analog ist auch das von den Vff. aus Phtalylchlorid und *Na-Benzoylaceton* gewonnene Phtalylbenzoylaceton (II.) konstituiert. Letzteres enthält zwei Ketogruppen, denen kein labiles H-Atom (wie in den freien und monoalkylierten 1,3-Diketonen) benachbart ist; es liefert demzufolge mit Hydrazinderivaten Dihydrazone und keine Pyrazole. Seine Entstehung zeigt, daſs bei der Einw. von Na auf äther. Benzoylacetonlsgg. das Metall direkt an das C-Atom der Methylengruppe tritt. — Bei der Reduktion lagert das Phtalylbenzoylaceton zunächst 2 Atome H an die seitliche Doppelbindung an, dann reduziert sich das entstehende Phtalidylbenzoylaceton (III.) zu Benzoylacetonbenzyl-o-carbonsäure (IV.) weiter. — Zur Darst. des *Phtalylbenzoylacetons* (II.)

I. 

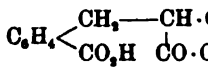
II. 

III. 

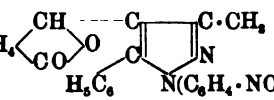
stellt man zunächst durch 3stünd. Kochen von Benzoylaceton mit Na in Ä. die Dinatriumverb. her und läſst dann unter Kühlen u. Turbinieren in Ä. gel. Phtalylchlorid zutropfen. Nach 24stünd. Stehen des Gemisches im Eisschrank, bringt man abgeschiedenes NaCl und andere Salze durch W. in Lsg. und kristallisiert den Rückstand aus A. oder Eg. um. Ausbeute 11—11,5 g. Durchscheinende hexagonale Blättchen; F. 175°; kl. in W., Ä., Lg.; besser l. in A., Bzl., Chlf., Eg. — Das *Disphenylhydrazon*, $C_{32}H_{24}O_2N_4$, wurde, wie auch die folgenden beiden Verbb., durch $^1/_2$stünd. Kochen in Eg. gewonnen. Kristalle aus Eg.; F. 181°; unl. in W., Lg., wl. in Ä.; zl. in A., Bzl., Chlf., Eg.; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt die BÜLOWsche Rk. besonders schön. — *Dis-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{30}H_{22}O_6N_6$. Gelbliche Nadeln aus Eg.; F. 243°; kl. in W., Ä., A., Bzl., Lg., besser in Chlf., Eg.,

Aceton; Lsg. in w. verd. NaOH braunrot, in konz. H_2SO_4 gelb; gibt, wie auch das p-Bromderivat, die BÜLOWsche Rk. nicht. — *Dis-p-bromphenylhydrason*, $C_{30}H_{22}O_2N_4Br_2$. Gelbe, flache Nadeln aus Eg.; F. 201°; unl. in W., Ä., Lg.; l. in A., Chlf., Bzl. — *Dissemicarbason*, $C_{30}H_{18}O_4N_6$, durch 6—8stünd. Kochen in A. erhalten; Nädelchen aus Eg.; F. 252°; kl. in W., Ä., Bzl., Chlf., Lg., besser in A. — *Disoxim*, $C_{12}H_{14}O_4N_2$ Charakteristisch, etwas nach Kampfer riechende Blättchen aus Eg. + W.; F. 63°; unl. in k. W.; l. in sd. Lg.; ll. in sd. Ä., A., Bzl., Chlf. — Bei 5stünd. Kochen mit W. spaltet sich das Phtalylbenzoylaceton in *Phtalsäure* u. *Benzoylaceton*; gleichzeitig entstehen kleine Mengen *Acetophenon* und *Essigsäure*. — Alkoh. NH_3 wirkt in der Kälte unter B. von *Phtalyldiamid*, $C_6H_4(CO\cdot NH_2)_2$, und Benzoylaceton ein; erhitzt man 1 Stde. auf 120°, so erhält man an Stelle des letzteren *Benzoylacetonamin*, $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$; wss. NH_3 liefert bei 120° das gleiche Imid, sowie Acetophenon u. Phtalyldiamid. — Durch ½stünd. Erwärmen von 3 g Phtalylbenzoylaceton mit 6 g Zinkstaub in 90 ccm Eg. bildet sich, neben kleineren Mengen in Soda l. Benzoylacetonbenzyl-o-carbonsäure, das in Soda unl. *Phtalidylbenzoylaceton* (III.). Nädelchen aus Eg.; F. 119°; kl. in W., Ä., Lg.; l. in Aceton, A., Bzl., Chlf., Eg. — Kondensiert sich mit p-Nitrophenylhydrazin in sd. Eg. zum *1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-phtalidyl-5-phenylpyrazol* (V.). Rotbraune Kristalle aus A.; F. 169°; unl. in W.; l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. — Die *Benzoylacetonbenzyl-o-carbonsäure* (IV.) bereitet man am besten durch 2stünd. Kochen einer Eg.-Lsg. der Verb. II. mit überschüssigem Zinkstaub. Nädelchen aus A.; F. 136°; unl. in k. W., Lg.; wl. in Bzl.; leichter l. in A., Äther, Chlf., Eg. Liefert mit p-Nitrophenylhydrazin in Eg. die *1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-phenylpyrazol-4-benzyl-o-carbonsäure*, $C_{24}H_{19}O_4N_3$. Orangerote Nädelchen aus Eg.: F. 219°; unl. in W.; wl. in Bzl., besser l. in Ä., A., Chlf., Eg. — Von Hydroxyl-

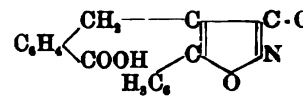
IV.



V.



VI.



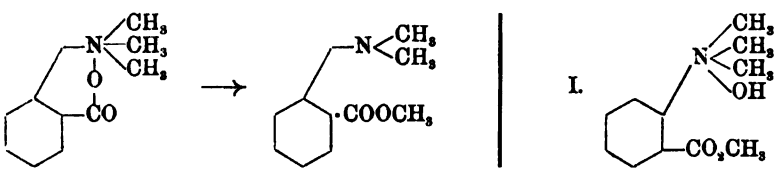
amin wird die S. IV. in sd. A. in die *3-Methyl-5-phenylisoxazol-4-benzyl-o-carbonsäure* (VI.) übergeführt. Mkr. quadratische Blättchen aus verd. A.; F. 189—190°; unl. in k. W., Lg.; l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 577 bis 588. 20/2. [6/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Alexander Mc Kenzie, *Die Esterifizierung von r-Mandelsäure durch Menthol und Borneol.* (Vgl. MARCKWALD u. MC KENZIE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2130; **33**. 208; **34**. 469; C. **99**. II. 802; **1900**. I. 466; **1901**. I. 666). Wenn *r-Mandelsäure* mit l-Borneol erhitzt wurde, so erwies sich die unveresterte S. als linksdrehend, u. das Estergemisch gab eine linksdrehende S. Wenn *d-l-Mandelsäure-l-bornylester* der fraktionierten Hydrolyse unterworfen wurde, so resultierte als erstes Prod. der Hydrolyse eine linksdrehende S.; aus den zurückbleibenden Estern wurde durch überschüssiges alkoh. Kali schließlich eine inaktive S. erhalten. d-Mandelsäure wurde aus der rechtsdrehenden S. isoliert, die als erstes Prod. der Hydrolyse von *d-l-Mandelsäure-l-menthylester* auftrat. Letzterer vermag eine rechtsdrehende oder eine linksdrehende S. als erstes Prod. der fraktionierten Hydrolyse zu liefern, je nach den Mengenverhältnissen des verwandten Alkalis. d-l-Mandelsäure-l-menthylester hat F. 85—86° u. Kp_{30}. 225° u. zeigt in äthylalkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{18} = -74.2°$ (c = 10,89); er ist partiell racemisch u. wird durch wiederholte Kristallisation aus PAe. bei Laboratoriumstemperatur nicht in d-Mandelsäure-l-menthylester u. l-Mandelsäure-l-menthylester gespalten. l-mandelsaures Kalium wird durch Erhitzen mit

einem grofsen Überschufs von KOH in wss. oder alkoh. Lsg. vollständig racemisiert. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 41. 27/2. [17/2.*].) HENLE.

Federico Millosevich, *Über die Kristallform einiger optisch aktiver Substanzen und besonders einer optisch aktiven partiell racemischen Verbindung.* Im Anschlufs an die Unterss. von † A. ANDREOCCI (Gaz. chim. ital. **29**. I. 513; C. **99**. II. 510. 528) hat Vf. *Santoninderivate* kristallographisch untersucht und insbesondere die zwischen den Kristallformen und den physikalisch und chemischen Eigenschaften dieser Verbb. bestehenden Beziehungen geprüft. — *d-Acetyldesmotroposantonin* (*Acetylisodesmotroposantonin*) u. *l-Acetyldesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_3O$, F. 154°, $[\alpha]_{D_{24}} \pm 119{,}0°$, identische, farblose, trimetrisch-hemiëdrische Kristalle. Die entsprechende *racemische inaktive Verb.* $C_{15}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_3O$, F. 145°, sehr kleine Kristalle, gehört anscheinend dem triklinen System an. Das keine Tribolumineszenz zeigende *d-Acetyldesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_3O$, F. 156°, $[\alpha]_{D_{24}} +93{,}6°$, kristallisiert wohl auch in trimetrischen, aber von denen des Isomeren, F. 154°, sicher verschiedenen Formen. Das doppelte und linksdrehende *Acetyldesmotroposantonin* (*optisch aktive partiell racemische Verb.*), $C_{15}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_3O$, F. 142°, $[\alpha]_{D_{24}} -12{,}8°$ (die Hälfte der Summe des Drehungsvermögens seiner Komponenten $-119{,}0$ und $+93{,}6°$), kristallisiert in farblosen, monoklinen, hemimorphen Kristallen. Derartige optisch aktive partiell racemische Verbb. entstehen aus 2 Stereoisomeren durch Kompensation der optischen Aktivität von nur einem der in ihnen enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatome. In Bestätigung der Angaben von BRUGNATELLI (Z. f. Kristall. **27**. 78; C. **96**. II. 776) fand Vf. hinsichtlich der *Tribolumineszenz*: 1. Die beiden *d-* und *l-Acetyldesmotroposantonine*, F. 154°, zeigten, obwohl optisch aktiv, keine Tribolumineszenz. Bei ihren Kristallen beobachtet man kein ausgeprägtes Abblättern. — 2. Das ausgeprägte Abblättern zeigende *d-Acetyldesmotroposantonin*, F. 156°, zeigt deutliche gelbgrüne Tribolumineszenz. — 3. Das eigentlich racemische *r-Acetyldesmotroposantonin* zeigt keine Tribolumineszenz. — 4. Das doppelt linksdrehende aktive partiell racemische *Acetyldesmotroposantonin*, F. 142°, bildet Kristalle mit vollkommenem Abblättern und deutlicher, entgegen ANDREOCCI, anscheinend starker gelbgrüner Tribolumineszenz (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 78—85. 17/1. Catania. Mineralog. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Richard Willstätter und **Walter Kahn**, *Über einige aromatische Betaine.* (II. Mitteilung über Betaine.) Während die quartären Derivate der α-, β- u. γ-Aminosäuren der Fettreihe, die Betaine, charakteristische Unterschiede im Verhalten, namentlich beim Erhitzen, aufweisen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 584; C. **1902**. I. 570), zeigt sich nach der vorliegenden Unters. der Vff. bei den aromatischen Betainen, dafs die relative Stellung des Carboxyls und der basischen Gruppe keinen Unterschied im Verhalten bedingt. — GRIESS hatte bereits gefunden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 585), dafs m-Trimethylaminobenzoesäure sich beim Schmelzen in m-Dimethylaminobenzoesäuremethylester umlagert; die gleiche Umlagerung zeigen nun auch die Betaine aus Anthranilsäure, p-Aminobenzoesäure u. Phenylglykokoll (Dimethylphenylbetain):



I.

Bei der Umlagerung der o-Verb. tritt in erheblicher Menge als Nebenprod.

unter CO_2-Entw. Dimethylanilin auf, was immerhin einen Unterschied gegenüber den übrigen Benzbetainen bedeutet; es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, daſs die Nebenrk. durch einen Feuchtigkeitsgehalt der an und für sich schwer zu entwässernden Substanz verursacht wird. Die FF. der angeführten Betaine liegen durchweg niedriger als die KpKp. der aus ihnen entstehenden isomeren Ester; dadurch erklärt es sich, daſs die Umlagerung der aromatischen Betaine zu intramolekularer Alkylierung nicht umkehrbar ist, wie dies bei den Estern der tertiären α-, β- und γ-Aminosäuren der Fettreihe der Fall ist (vgl. das obige Citat). — Bei der Darst. der Benzbetaine haben sich einige theoretisch interessante Unterschiede zwischen den Methylderivaten der Anthranilsäure und der m- und p-Aminobenzoesäure gezeigt. 1. Diese liefern in alkal.-methylalkoh. Lsg. mit Jodmethyl die entsprechenden Betaine, bei der Anthranilsäure hingegen führt die Rk. nur zur tertiären Verb. 2. Dimethylanthranilsäuremethylester reagiert im Gegensatze zu den Estern von m- und p-Dimethylaminobenzoesäure bei beliebigen Temperaturen äuſserst träge mit Jodmethyl; dieser Unterschied bei der Methylierung dürfte sich nach Ansicht der Vff. auf sterische Ursachen zurückführen lassen. 3. Dimethylanthranilsäure wird bei der Behandlung mit Methylalkohol und HCl in wesentlich geringerem Grade (13%) esterifiziert als die Monomethylanthranilsäure (36%) oder p-Dimethylaminobenzoesäure. 4. Im Zusammenhang mit 3. steht die Beobachtung, daſs bei dem o-Benzbetainester von der Formel I. (vergl. oben) die intramolekulare Verseifung, welche bei freien Betainestern sonst auſserordentlich rasch erfolgt, langsamer stattfindet, als es in irgend einem anderen Fall beobachtet ist.

Experimenteller Teil: A) *Trimethylanthranilsäure (o-Benzbetain).* Methylierung der Anthranilsäure nach LAUTH. Mit den Angaben von LAUTH (Bull. Soc. Chim. Paris III. **9**. 969), der die trimethylierte Anthranilsäure dargestellt haben will und sie auch ausführlich beschreibt, stehen die Resultate der Vf. durchweg im Widerspruch. Es zeigte sich überhaupt, daſs die Behandlung der Aminosäure mit Jodmethyl und NaOH in methylalkoh. Lsg. nach den Angaben LAUTHs nicht zu quartären Verbb. führt, sondern bei Anwendung, von zwei Molekülen Jodmethyl zu *Monomethylanthranilsäure*, $C_8H_9O_2N$ (LAUTHs Dimethylanthranilsäure, F. 199°, [identisch mit der gleichnamigen Verb. von ZACHARIAS (J. f. pr. Chem. [2] **43**. 449), sowie von FORTMANN (J. f. pr. Chem. **47**. 400)], bei Anwendung von drei Molekülen zum *Jodhydrat der Dimethylanthranilsäure*, $C_9H_{11}O_2N \cdot HJ$ (LAUTHs Betainjodhydrat, F. 175°); Prismen aus W. mit 2 Mol. Kristallw., F. 175°. Bezüglich der Einw. von Silberoxyd auf das Jodid weichen die Beobachtungen der Vff. gänzlich von den Angaben LAUTHs ab. Nach LAUTH soll dabei eine alkoh. Lsg. entstehen, die beim Eindunsten das krist. Hydrat $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2OH$ hinterlasse, eine an der Luft begierig CO_2 anziehende Substanz, welche mit $AgHO_3$ das Salz $N(CH_3)_2OHC_6H_4CO_2Ag$ liefert. Diese Angaben stimmen weder für die dimethylierte, noch für die trimethylierte Anthranilsäure. Tatsächlich liefert das Salz vom F. 175° bei der Entjodung mit Ag_2O neben einem noch nicht näher untersuchten Prod. *Dimethylanthranilsäure*, F. 70° (vgl. unten).

Dimethylanthranilsäuremethylester, $C_{10}H_{13}O_2N$ stellten die Vff. her durch Erhitzen von *Monomethylanthranilsäuremethylester* — gewonnen durch Methylierung von Anthranilsäure mit Dimethylsulfat nach ULLMANN (LIEBIGs Ann. **327**. 104; C. **1903**. I. 1213) — mit Jodmethyl auf 95°; Öl von schwach aromatischem Geruch, $Kp_{11,5}$. 130—131°; Kp_{28}. 160—161°; swl. in W. — Jodhydrat, $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HJ$. Nadeln und Blättchen vom F. 163°; wl. in W.; wird durch W. nicht merklich zers. — *Dimethylanthranilsäure*, $C_9H_{11}O_2N$ entsteht durch 8-stündiges Kochen ihres Methylesters mit W.; weiſse Nadeln aus sd. Ä., F. 70°; ll. in W. und A., wl. in k. Ä.; reagiert auf Lakmus schwach sauer; gibt in verd. schwefelsaurer Lsg. mit $KMnO_4$ eine orangegelbe Färbung. (Unterschied von Trimethylanthranilsäure.) — Chloraurat, $(C_9H_{11}O_2N)_2 \cdot$

$HAuCl_4$; gelbe Prismen aus sd. A., zers. sich über 100°. — *Jodmethylat des Dimethylanthranilsäuremethylesters*, $C_{11}H_{16}O_2NJ$, entsteht durch Einw. von Jodmethyl auf den unverd. Ester; farblose Prismen aus W., F. 153°; swl. in k. W. und A. — *Chloraurat des Trimethylanthranilsäuremethylesters*, $C_6H_4(CO_2CH_3)N(CH_3)_3Cl_4Au$, gelbe Nadeln vom F. 135—136°; wl. in k. W. u. A. — *Jodmethylat des m-Dimethylaminobenzoesäuremethylesters*, $C_{11}H_{16}O_2NJ$; Nadeln vom F. 220—221° unter Zers.; wl. in k. W. u. A. — *Jodmethylat des p-Dimethylaminobenzoesäureesters*, $C_{11}H_{16}O_2NJ$, sechsseitige Tafeln aus A., F. 170° unter Zers.; ll. in W., wl. in A.

o-Trimethylaminobenzoesäure, $C_6H_4\overline{N(CH_3)_3}\cdot COO$, gewinnt man aus dem beschriebenen Jodmethylat des Dimethylanthranilsäuremethylesters (s. o.) durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd; stark lichtbrechende, viereckige Tafeln aus sd. abs. A.; F. 224° im wasserhaltigen, 227° im wasserfreien Zustand; enthält $^1/_2$ Mol. Kristallwasser, welches nur unvollständig durch wochenlanges Erhitzen der Verb. auf 120° zu entfernen ist; sll. in W., zl. in h. A., wl. in Aceton; beständig gegen Permanganat in k. schwefelsaurer Lsg. Chloraurat, $C_{10}H_{13}O_2N\cdot HAuCl_4$, hellgelbe Nadeln vom F. 206° unter Zers., wl. in k. W. — Jodhydrat, $C_{10}H_{13}O_2N\cdot HJ\cdot H_2O$, einseitige Prismen vom F. 138°; l. in 25 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. — Die Umlagerung der o-Trimethylaminobenzoesäure in den isomeren *o-Dimethylanthranilsäuremethylester* (vgl. auch oben) verläuft umso glatter, je sorgfältiger die Substanz entwässert ist, bei beträchtlichem Wassergehalt ist der Anteil des unter CO_2-Entw. infolge einer Nebenrk. sich bildenden Anteils an Dimethylanilin im Rk.-Prod. ein erheblicher. Ohne diese Nebenrk. verläuft jedoch die Isomerisation niemals. Sie wird durch $^1/_4$-stündiges Erhitzen des möglichst entwässerten Betains auf 240—245° ausgeführt; die Trennung des Dimethylanthranilsäureesters von mitgebildetem Dimethylanilin geschah durch Einw. von Jodmethyl in äth. Lsg., welches mit letzterem rascher reagiert unter B. von Trimethylphenylammoniumjodid als mit ersterem.

B) *p-Trimethylaminobenzoesäure* (*p-Benzbetain*), $C_{10}H_{13}O_2N$, wurde nach MICHAEL und WING (Amer. Chem. J. **7**. 195) aus p-Aminobenzoesäure, überschüssigem Jodmethyl u. KOH in k. methylalkoh. Lsg. dargestellt: F. 255°; verliert bei 100° 1 Mol. H_2O; l. in 24,2 Tln. W. bei 15°; wird durch Erhitzen auf den F. quantitativ zu *p-Dimethylaminobenzoesäureester*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (F. 102°) isomerisiert.

C) *Dimethylphenylglykokoll* (*Dimethylphenylbetain*), $C_{10}H_{13}O_2N$, wird erhalten, wenn man sein nach der Vorschrift von REIZENSTEIN (LIEBIGs Ann. **326**. 326; C. **1903**. I. 1088) erhaltenes Chlorhydrat mit frisch gefälltem Ag_2O behandelt; [die Angabe von ZIMMERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 2206), dafs beim Behandeln des Chlorhydrats mit feuchtem Ag_2O ein stark basisches, zerfliefsliches u. CO_2 begierig absorbierendes Prod. entstehe, ist unrichtig]; luftbeständige Prismen aus abs. A. mit 1 Mol. H_2O; F. 123—124°; sll. in W., ll. in sd. A., unl. in Ä.; verliert sein Kristallw. nur teilweise beim 10-stündigen Erhitzen auf 105° im Vakuum; schm. im entwässerten Zustand bei 162—163°. Pikrat, $C_{16}H_{16}O_9N$, Nadeln aus A., zers. sich bei 195°; fast unl. in W. Die Umlagerung bei 170—175° führt ohne Gasentw. zu *Methylphenylglykokollmethylester*, $C_{10}H_{13}O_2N$, neutrales Öl, Kp_{16}. 140—141°; mischbar mit W., fast unl. in Ä. — Jodmethylat, $C_{11}H_{14}O_2NJ$, Blättchen vom F. 98—99°; ll. in W. und h. A., wl. in k. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 401—17. 6/2. [25/1.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften.) HÖNIGSBERGER.

C. Harries, *Zur Kenntnis der Reaktionen ungesättigter Ketone*. Vf. gibt in der Abhandlung eine Zusammenstellung der Ergebnisse der von ihm u. seinen Schülern seit geraumer Zeit über die Rkk. ungesättigter Ketone veröffentlichten Arbeiten, die durch einige nachträglich gemachte Erfahrungen ergänzt wird. Der leitende

Gedanke bei diesen Unterss. war erstens, die gewonnene Kenntnis der besonderen Rkk. der ungesättigten Ketone zur Bearbeitung oder Konstitutionsbest. der natürlich vorkommenden oder technisch verwendbaren Verbb. zu verwerten, u. zweitens, auf experimentellem Wege Gesichtspunkte zu sammeln, um dem Problem nach der Natur der Doppelbindung von einer neuen Seite näher zu treten. Bezüglich des letzteren ist Vf. der Ansicht, daſs es auch durch die THIELEsche Theorie der Partialvalenzen noch nicht gelöst werde, so daſs es nicht unangebracht sei, über die Natur der Äthylenbindung noch weiter zu diskutieren.

Nach Erwähnung des V., der Bildungsweisen und der Klassifizierung der ungesättigten Ketone (solche mit Doppelbindung in α,β-Stellung — *Mesityloxyd, Phoron; Methylcyklohexenon, Pulegon, Carvon; Benzalaceton, Dypnon, Dibenzalaceton* —, und solche, in welchen sich die Doppelbindung nicht in α,β-Stellung befindet — *Allylaceton, Methylheptenon; α- und β-Isopulegon, Dihydrocarvon* —) bespricht Vf. ausführlich die allgemeinen Ketonrkk., wie das Verhalten der ungesättigten Ketone sowohl gegen $NaHSO_3$ (und fuchsinschweflige S.) als auch gegen Hydroxylamin, wobei die B. normaler Oxime, der Hydroxylaminketone (und deren Konstitution) und der Oxaminooxime erörtert wird; die durch Reduktion und Oxydation aus diesen Verbb., sowie durch Umlagerung aus den Oximen entstehenden Prodd. werden ebenfalls beschrieben. Angeführt wird ferner das Verhalten der ungesättigten Ketone gegen Semicarbazid. Weiterhin behandelt Vf. die Wanderung der Doppelbindung, die Reduktion u. Oxydation der ungesättigten Ketone sowie die Trennung letzterer voneinander u. weist auf die sonst noch beobachteten Additionsrkk. (Anlagerung von NH_2, Halogenen u. Halogenwasserstoffen, H_2S etc.) hin.

Zur Theorie über die Äthylenbindung bemerkt Vf., daſs er 2 Rkk. gefunden habe, deren Ergebnisse mit der THIELEschen Theorie der Partialvalenzen nicht in Übereinstimmung zu bringen sind; erstens ist es möglich, ungesättigte Ketoxime, bezw. Aldoxime zu ungesättigten Aminen zu reduzieren, und zweitens hat sich gezeigt, daſs unter den Reduktionsprodd. des Akroleïns durch Aluminiumamalgam sich Allylalkohol findet, während eine Kondensation zweier Moleküle, wie beim Mesityloxyd, nur in untergeordnetem Maſse eintritt. Daraus schlieſst Vf., daſs noch andere Kräfte als die sogenannten Partialvalenzen bei konjugierten Doppelbindungen tätig sein müssen.

Der experimentelle Teil der Abhandlung enthält Beobachtungen über das Verhalten ungesättigter aromatischer Ketone gegen Hydroxylamin u. Reduktionsmittel, wodurch die bereits mitgeteilten bestätigt und ergänzt werden.

I. Zur Kenntnis der aromatischen, α,β-ungesättigten Ketone, von **Friedrich Gollnitz.** *Dypnon* liefert, wenn es mit einer Lsg. von freiem alkoh. Hydroxylamin mehrere Tage stehen bleibt, auch bei Anwendung groſsen Überschusses an Hydroxylamin, das *Dypnonhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NHOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, als körnig-kristallinische Verb., F. 109—110°, die FEHLINGsche Lsg. schon bei gelindem Erwärmen reduziert. Sein Verhalten bei der Oxydation zeigt, daſs die NHOH-Gruppe in β-Stellung zum Carbonyl getreten ist, denn es läſst sich zu einem sehr leicht zersetzlichen und daher nicht isolierten Nitrosokörper oxydieren, der seine Lsgg. charakteristisch blau färbt. Saures Oxalat, F. 63° (Aufschäumen); *Phenylharnstoff*, Kristalle (aus h. Bzl.), F. 127°; *Phenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NHOH)CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, fast farblose, mikrokristallinische Verb. (aus h. A.), F. 125—126°. In den Rückständen von der Darst. des Dypnonhydroxylamins findet sich ein in goldgelben Blättchen kristallisierender Körper, F. 193°, der vielleicht mit dem von STAEDEL beschriebenen Isoindol oder Diphenylpyrazin identisch ist.

Bei der Reduktion des Dypnons mittels NaHg in saurer Lsg. läſst sich das Auftreten dimolekularer Prodd. nicht beobachten, es entsteht dabei offenbar ein *hydriertes Dypnon* (*1-Benzoyl-2-phenylpropan*), $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, farb-

lose Blätter (aus A.), F. 72°, Kp_{16}. 200°, das ein außerordentlich leicht zersetzliches *Phenylhydrazon*, gelbe Nadeln, F. 78—79°, liefert.

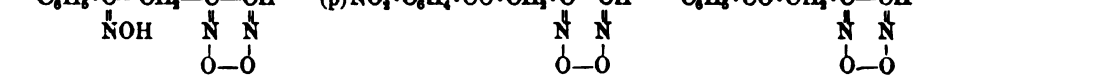
Durch Kondensation von Benzylaceton mit Benzaldehyd in wss.-alkoh. Lsg. mittels 10%iger NaOH entsteht das *α-Benzylidenbenzylaceton*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, schwach gelb gefärbte Blätter (aus Ä. oder A.), F. 53°; *Phenylhydrazon*, gelbe Nadeln, F. 116°; *normales Oxim*, farblose, kleine Kristalle, F. 95 bis 105°, bei dessen Reduktion keinerlei Abweichungen vom Verhalten der α,β-ungesättigten Ketone festgestellt werden konnte. Wie vorauszusehen, entstehen dabei 2 Prodd., *Dibenzylaceton*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Kp_{120}. 280—285°, als Hauptanteil, und in geringer Menge ein festes *Diketon*, $C_{24}H_{24}O_2$, farblose Kriställchen (aus A.), F. 171—172°.

Benzalacetylaceton gibt bei der Reduktion mittels NaHg in saurer Lsg. ebenfalls 2 Prodd., nämlich zu etwa 70% *Benzylacetylaceton*, $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, als farblose, schwach riechende Fl., Kp_{16}. 151—152°, D^{15}. 1,063, und in geringer Menge das dimolekulare Prod., Kristallpulver (aus wenig A.), F. 165°.

Die Reduktion des *Anisalacetons* führt ebenfalls zu 2 Verbb., dem *Anisylaceton*, $(CH_3O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, farbloses Öl, Kp_{22}. 160°, D^{22}. 1,0504, und dem *Dianisyl-4,5-oktadion-(2,7)*, $C_{22}H_{26}O_4$, Nadeln (aus A.), F. 151—152°; *Diphenylhydrazon*, farblose Nädelchen, F. 180° (unscharf).

II. Über die Einwirkung von salpetriger S. und Salpetersäure auf α,β-ungesättigte aromatische Oximidoverbindungen, von **Heinrich Tietz.** Aus Benzylidenacetonoxim, Amylnitrit und Eg. entsteht das *Oximidobenzoylmethylglyoximhyperoxyd* (I.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2001; C. **1900**. II. 366), das man vorteilhafter aus Benzalacetoxim in Eg. und $NaNO_2$-Lsg. bereitet, rote glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 215° (unkorr.); Natriumsalz, $Na \cdot C_{10}H_9O_5N_3$, grüne Kristalle, ll. in Methylalkohol und W.; Acetylderivat, rotgelbe Nadeln (aus A.), F. 150—154°. Die Oxydation dieser Verb. mit $KMnO_4$ führt nur zu Benzoesäure, während bei der Einw. von kons. HNO_3 (D. 1,4) neben reichlichen Mengen von Oxalsäure, wahrscheinlich *p-Nitrobenzoylmethylglyoximhyperoxyd* (II.), gelbe, nadelförmige Kristalle (aus Aceton), F. 197—198°, entsteht; letztere Verb. spaltet beim Erhitzen mit 10%iger HNO_3 auf 115° p-Nitrobenzoesäure ab.

Läßt man Benzalacetoxim, statt mit salpetriger S., mit HNO_3 (D. 1,15) längere Zeit in der Kälte stehen, so erhält man das *Benzoylmethylglyoximhyperoxyd* (III.),



rotgelbe, blättrige Kristalle (aus h. A.), F. 158—159°, das durch verd. HCl oder HNO_3 in Oxalsäure und Benzoesäure gespalten wird. Hydroxylamin führt es in Oximidobenzoylmethylglyoximhyperoxyd (I.) über.

Auch die Homologen des Benzylidenacetonoxims, wie Anisalacetoxim, Cuminalacetoxim, α-Benzaläthylmethylketon, ferner auch α-Cuminaläthylmethylketon, aber nicht Benzalacetophenonoxim, reagieren mit salpetriger S. in ähnlicher Weise. Nur das γ-Benzal- und γ-Cuminaläthylmethylketon bilden insofern eine Ausnahme, als sie zunächst, wie Mesityloxydoxim nur 1 Atom N aufnehmen, so daß sie wie dieses als Zwischenprodd. Nitrimine bilden.

p-Methoxybenzalacetoxim (*Anisalacetoxim*), aus Methoxybenzalaceton zu erhalten, weiße Nadeln (aus A.), F. 119—120°, liefert dementsprechend *Oximidoanisoylmethylglyoximhyperoxyd*, kleine, rote, glänzende Blätter (aus h. absol. A.), F. 197—198°; Acetylderivat, ziegelrote Nadeln (aus absol. A.), F. 168—169°, und *Anisalmethylglyoximhyperoxyd*, glänzende, ziegelrote Nadeln (aus verd. A.), F. 159—160°.

Oximidocuminoylmethylglyoximhyperoxyd, aus Cuminalacetoxim bereitet, schöne rote Nadeln (aus A.), F. 187°. Das Oxydationsprod. des Cuminalacetoxims mit HNO_3 schm. bei 87—88°.

Oximidobenzoyldimethylglyoximhyperoxyd, aus Benzaläthylmethylketoxim entstehend, rote Blätter (aus absol. A.), F. 195°; Acetylderivat, orangegelbe Nädelchen (aus A.), F. 146—147°.

III. Über die Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf Oximidoverbindungen, von **W. Sloan Mills**. Die Unters. schliefst sich an die Arbeit von HARRIES über die Einw. von salpetriger S. und HNO_3 auf Mesityloxydoxim (LIEBIGs Ann. **319**. 230; C. **1902**. I. 188) und die vorstehend mitgeteilte an. Als Ausgangsmaterial diente zunächst das *Isonitrosobensalaceton*, das durch Kondensation von Benzaldehyd mit Isonitrosoaceton bei Ggw. von NaOH zu erhalten ist. Das durch eine Lsg. von freiem NH_2OH in Methylalkohol daraus entstehende *Benzalisonitrosoacetoxim*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(: NOH)CH(: NOH)$, farblose Prismen (aus h. Methylalkohol), F. 201—202° (Zers.), wird, in absol. Ä. suspendiert, durch Stickstofftetroxyd in *Nitrosatbenzalmethylglyoximhyperoxyd* (IV.), weifse Nadeln (aus wenig w. Methylalkohol), F. 101—102°, übergeführt; beim Erhitzen mit Bzl. erhält man daraus unter Entw. nitroser Gase (N_2O_3) eine dem Benzalisonitrosoaceton isomere Verb., $C_{10}H_9O_2N$, das *Bensalmethylglyoxalketoxim*, $C_6H_5 \cdot CH : C(: NOH) \cdot CHO$, braune Nadeln (aus absol. A. u. dann Bzl.), F. 103—104°. Diese besitzt die Eigenschaften eines Aldehyds, denn mit Semicarbazidlsg. entstehen 2 isomere Semicarbazone, die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eg. voneinander trennen lassen; das in Eg. ll. Semicarbazon, dem wohl folgende Formel zukommt: $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(: NOH) \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, schm. bei 225—226° (Zers.), das schwerer lösliche bei 242°.

Durch Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd und Isonitrosoaceton mittels NaOH gelangt man zum *m-Nitrobenzalisonitrosoaceton*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : NOH$, hellgelbe Kriställchen (aus absol. A.), F. 164° (Zers.); *Phenylhydrazon*, gelbe Nädelchen (aus A.), F. 99—100°, das beim Erhitzen mit 2 Mol. Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. durch Eintritt zweier Hydrazongruppen und Eliminierung von NH_2OH in die *Verb.* $C_{22}H_{20}O_2N_8$, F. 206—207°, übergeht. *Oxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(: NOH) \cdot CH(: NOH)$, weifses, kristallinisches Pulver (aus Eg.), F. 220°; *Semicarbazon*, sandiges Pulver (aus Eg.), F. 196—197° (Zers.).

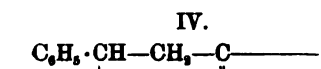
Cuminalisonitrosoaceton, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(: NOH)$, aus Cuminaldehyd und Isonitrosoaceton mittels NaOH gewonnen, schwefelgelbe, rechteckige Platten (aus Bzl.), F. 162—163°; *Semicarbazon*, weifses Pulver, F. 176° (Zers.); *Oxim*, weifse Nadeln (aus absol. A.), F. 192° (Zers.).

Leitet man Stickstoffperoxyd in eine äth. Lsg. von Benzalacetoxim, so erhält man das in Abschnitt II. bereits erwähnte Benzoylmethylglyoximhyperoxyd in guter Ausbeute. Anders verhält sich dagegen Benzalisonitrosoaceton gegen Stickstoffperoxyd; aus ersterem entsteht anscheinend ein Pseudonitrol der Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(NO)NO_2$, gelbe Platten (aus Bzl.), F. 123—124°.

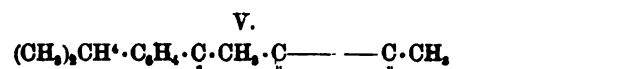
IV. Über α- u. β-Cuminalbutanon u. ihre Umwandlungsprodukte, von **Theodor St. Warunis**. In diesem Teile der Arbeit wird gezeigt, dafs die Kondensation von Cuminaldehyd mit Äthylmethylketon genau so verläuft, wie diejenige des Benzaldehyds mit Äthylmethylketon (HARRIES u. MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 966; C. **1902**. I. 870). Durch Kondensation von Äthylmethylketon mit Cuminaldehyd bei Ggw. von verd. NaOH entsteht *α-Cuminalbutanon*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, stark lichtbrechende, schwach gelb gefärbte Fl., Kp_{17}. 170° (korr. 171,5°), die bei einigem Stehen zu durchsichtigen Blättern vom F. 32—33° erstarrt, D^{20}. 0,9875, n_D^{20}. 1,56583; *Phenylhydrazon*, kleine, weifse Nadeln (aus A.), F. 87,5°; *Semicarbazon*, kleine, weifse Nadeln, F. 191—192° (korr. 193°).

α-Cuminalbutanonoxim bildet sich bei der Behandlung des Ketons mit freiem Hydroxylamin als Öl, aus dem durch Einw. von $NaNO_2$ und Eg. die *Verbindung* $C_{14}H_{17}O_3N_3$ (V.), blutrote, sternförmige Gebilde (aus Methylalkohol), F. 166° (Zers.)

IV.



V.



gewonnen wird. *Dibrom-α-cuminalbutanon* entsteht beim Mischen äquivalenter Mengen Keton und Brom in Eisessiglsg.; silberglänzende Nadeln (aus A.), F. 140° (korr. 141°). Die Reduktion des α-Cuminalbutanons mittels NaHg in angesäuerter Lsg. führt wiederum zu 2 Verbb., dem *α-Cuminylbutanon*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp_{17}. 160—164°; *Semicarbazon*, mkr. Blättchen (aus A.), F. 212° (korr. 214,5°); *Phenylhydrazon*, weiße Nadeln (aus A.), F. 134° (korr. 135°), und dem *5,6-Dicumenyloktadion-(5,8)*, weiße Nadeln (aus A.), F. 168° (korr. 169,5°).

Die bei Ggw. von HCl vollzogene Kondensation von Äthylmethylketon mit Cuminaldehyd ergibt das *γ-Cuminalbutanon*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, als nicht erstarrende Fl., Kp_{17}. 170—172° (korr. 171,5°), D^{22}. 0,9858, n_D^{22} 1,56512; *Semicarbazon*, rhombische Blätter (aus A.), F. 175—176,5° (korr. 177,5°); *Phenylhydrazon*, kleine, weiße Nadeln (aus A.), F. 106° (korr. 106,5°); *Oxim*, monokline Prismen (aus A.), F. 116° (korr. 116,5°). Die Einw. von salpetriger S. auf das Oxim liefert einen aus verd. A. in gelben, rhombischen Tafeln kristallisierenden Körper, der bei 168° (korr. 169,5°) unter Zers. schm.; er enthält wie das Prod. aus γ-Benzalbutanon nur 2 Atome N und ist daher wohl als Nitrimin, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3)C(: N \cdot NO_2)CH_3$, anzusprechen. *Dibrom-γ-cuminalbutanon* ist ölig.

Die Reduktion des γ-Cuminalbutanons verläuft genau wie diejenige der α-Verb.; man erhält dabei hauptsächlich *γ-Cuminylbutanon*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{16}. 154—156° (korr. 155,5°); *Semicarbazon*, weiße Blätter (aus Methylalkohol), F. 147° (korr. 148,5°), und das bimolekulare Reduktionsprod., das *4,5-Di-γ-cuminyl-3,6-dimethyloktadion-(2,7)*, weiße, rhombische Tafeln (aus A.), F. 144° (korr. 145,5°).

Das die Konstitution der beiden Cuminalbutanone richtig ist, ergibt sich daraus, daß durch Einw. von unterchloriger S. auf die γ-Verb. eine Cumenylmethylakrylsäure entsteht, die identisch ist mit der von PERKIN gewonnenen p-Isopropylmethylzimtsäure, F. 90—91°; die α-Verb. wird von der unterchlorigen S. nicht angegriffen.

V. Zur Kenntnis der Autoxydationsprodukte der Carvone, von **Arthur Stähler**. Durch Autoxydation des Carvons entsteht ein Diketon, das *Δ^8-Menthendion-(2,6)*, dessen Dioxim auch durch Anlagerung von Hydroxylamin an Carvon und Oxydation des entstandenen Oxaminooxims gewonnen werden kann (HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1810; **34**. 2105; C. **98**. II. 342; **1901**. II. 417). Das Δ^8-Menthendion-(2,6), aus d-Carvon durch Autoxydation erhalten, bezw. aus d-Carvonoxaminooxim dargestellt, ist identisch mit dem auf demselben Wege aus l-Carvon, bezw. l-Carvonoxaminooxim gewonnenen Prod. Zur Bereitung größerer Mengen des Diketons hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Weg über das Oxaminooxim einzuschlagen; die Ausbeute bei der Autoxydation ist viel geringer. Um das Diketon aus dem Dioxim zu befreien, kocht man letzteres mit einem Gemisch von verd. A. und verd. H_2SO_4 (D. 1,17) und gießt dann die Lsg. in W., wobei sich das Diketon abscheidet. Daß beim Kochen mit H_2SO_4 keine Umlagerung stattfindet, geht daraus hervor, daß das Diketon mit überschüssigem Hydroxylamin wieder in das Dioxim übergeht. *Semicarbazon des Menthendions*, $C_{10}H_{14}O \cdot$

$N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Kristallmasse, F. 235°. Gegen Phenylhydrazin verhält sich das Menthendion wie das Dihydroresorcin, es liefert zunächst ein sehr unbeständiges Dihydrazon, das in das Phenylhydrazon einer Azoverb. übergeht. Das Menthendion addiert in Eisessiglsg. leicht HBr und liefert ein festes Hydrobromid, das *8-Brommenthandion-(2,6)*, glänzende, farblose Blätter (aus verd. A.), F. 135°; durch Abspaltung von HBr beim Kochen mit methylalkoholischem Kali gelangt man zu einem isomeren Menthendion, dem *$\Delta^{(8)}$-Menthendion-(2,6)*, lange, weiße Nadeln (aus A.), F. 157°, das durch Addition von HBr wieder in 8-Brommenthandion-(2,6) übergeht.

Bei der Darst. des *l-Carvonoxaminooxims* ist genau nach der von Harries u. Mayrhofer gegebenen Vorschrift zu verfahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1345; C. **99**. I. 1283); die Base wird als farbloser Sirup erhalten, aus dem sich allmählich sehr geringe Mengen in Ä. wl. Kristalle, F. 109°, abscheiden. Chlorhydrat, äußerst hygroskopisches, farbloses Kristallpulver; *l-Dibenzoyloxaminocarvoxim*, Nadelprismen (aus Bzl. und A.), F. 168°; *Diphenylcyanatverb.*, Nadeln (aus Bzl. oder A.), F. 152° (der gleiche F. wurde jetzt auch für die Diphenylcyanatverb. des d-Carvonoxaminooxims beobachtet).

Die Oxydation des l-Oxaminocarvoxims mit Luft führt zum l-Dioxim vom F. 188°, dessen Dibenzoylverb., wie diejenige des d-Dioxims, bei 129° schm.

Zur Kenntnis des Eucarvons, von **Arthur Stähler**. Zum Nachweis der Doppelbindung in α,β-Stellung im Eucarvon stellte Vf. durch Einw. von 2 Mol. freien, methylalkoh. Hydroxylamins das *Eucarvonoxaminoxim*, $C_{10}H_{18}(:NOH)NHOH$, dar, über das Oxalat gereinigt, bleibt es als farbloser Sirup zurück, welcher im Vakuumexsikkator zu Kristalldrusen erstarrt. Beim Umkristallisieren aus Ä. erhält man feine Sternchen vom F. 141—142°. Die Base reduziert in der Kälte Fehling'sche Lsg. sehr energisch, durch NaOH wird sie anscheinend zersetzt; sie kristallisiert wasserfrei und gibt beim Erhitzen mit HgO in wss. Lsg. keine Blaufärbung. Pikrat, gelbe Nadeln; Diphenylcyanatverb., F. 157°.

Bei der Reduktion geht Eucarvonoxaminooxim in ein ungesättigtes Diamin über; unterwirft man dessen Phosphat der trocknen Dest., so entsteht p-Cymol, es gelingt also auf diesem Wege nicht, den Trimethylenring im Eucarvon nachzuweisen. (Liebigs Ann. **330**. 185—279. 30/1. 1904. [3/11. 1903.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) Helle.

J. Minguin, *Äthylidenkampfer. Äthylhomokampfersäure.* Vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 751; C. **1903** I. 971) hatte Vf. gezeigt, daß der durch Verseifung von Methylbromkampfer mittels alkoh. Kalilauge entstehende Methylenkampfer ein weit höheres Drehungsvermögen besitzt, als die korrespondierende gesättigte Verb. Das Gleiche gilt nach Haller auch für die Alkampfer der aromatischen Reihe im Gegensatz zu den korrespondierenden Alkylkampfern. Im weiteren Verlauf seiner Unterss. hat Vf. diese dem Eintritt der Doppelbindung zugeschriebene Erhöhung des Drehungsvermögens auch bei den Homologen des Methylenkampfers, dem Äthyliden-, Propyliden-, Isobutyliden- und Amylidenkampfer, beobachtet. — Zur Darst. des Äthylidenkampfers wird der Äthylkampfocarbonsäuremethylester (S. 282) mittels alkoh. Kalilauge bei 180—200° verseift, der entstehende Äthylkampfer, Kp_{10}. 107—110°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +40°, in CS_2-Lsg. bei 100° im Rohr mit Brom behandelt und der hierbei resultierende *Äthylbromkampfer*, Kp_{10}. 115—120° unter teilweiser Zers., dreht stark rechts, mit alkoh. Kalilauge gekocht. *Äthylidenkampfer*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot CH_3\\ | \\ CO\end{matrix}$, Kp_{10}. 110—115°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +113°, bindet in Eg.-Lsg. HBr zum nicht unzers. sd. *Bromäthyl-*

kampfer, wird in Acetonlsg. in der Kälte rasch zu Kampfersäure und Essigsäure oxydiert.

Bei der Verseifung des *Äthylkampfocarbonsäuremethylesters* bildet sich neben Äthylkampfer, je nach der Temperatur, welche man anwendet, entweder Äthylkampfocarbonsäure oder *β-Äthylhomokampfersäure*. Letztere kristallisiert gut aus Ä., F. 135—140°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +39,65°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 577—79. [29/2.*].) DÜSTERBEHN.

E. Tardy, *Über das ätherische Boldoöl*. Die Blätter von Boldoa fragrans, Pneumus boldus, sind schon seit 1872 in die Therapie eingeführt. Vf. hat für seine Unterss. das äth. Öl aus getrockneten Blättern selbst hergestellt; dasselbe hatte eine D^{15}. 0,876 und zeigte eine Ablenkung im 10 cm-Rohr von $[\alpha]_D$ = −6° 30′; es erstarrte nicht bei Abkühlung durch Chlormethyl, enthielt etwas Eugenol, Cuminaldehyd und Essigsäure; durch fraktionierte Dest. wurden besonders 3 Destillate enthalten, nämlich bei 155—160°, 175—177° und 215—220° sd. Fll. Festgestellt wurden darin ein rechtsdrehendes divalentes Terpen, ein linksdrehendes tetravalentes Terpen in sehr reichlicher Menge, geringe Mengen von inaktivem Terpilenol und einem linksdrehendem Sesquiterpen. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 132—36. 1/2. [6/1.*] Pharm. Ges.) PROSKAUER.

Carl Hell, *Über eine einfache Bildung von Stilben, Mono-4-methoxystilben und α-Methylstilben*. Im weiteren Verlauf seiner Unterss. über die verschiedene Beständigkeit von Dibromiden aromatischer Propenverbb. hat Vf. auch das Stilben u. seine Derivate in den Kreis seiner Beobachtungen gezogen. Zur Beschaffung des nach den bisherigen Methoden in gröfseren Mengen schwer zugänglichen Untersuchungsmaterials erwies sich die GRIGNARDsche Methode als vortrefflich geeignet. GRIGNARD hat zwar selbst (C. **1901**. II. 623) angegeben, dafs *Benzylmagnesiumbromid* auf Aldehyde unter B. von Dibenzyl einwirke; Vf. hat (gemeinsam mit GRIEB und WIEGANDT) gefunden, dafs bei der Einw. von Benzylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd, Anisaldehyd etc. leicht die gewünschten Stilbenverbb., zum grofsen Teil unter indermediärer B. eines Carbinols erhalten werden, u. dafs das Auftreten des *Dibenzyls* von der Art und Weise der Versuchsausführung abhängt. Vf. gibt sodann eine genaue Darstellungsvorschrift. Das aus Benzylmagnesiumbromid und Benzaldehyd intermediär entstehende *Phenylbenzylcarbinol*, $C_6H_5CH(OH)\cdot CH\cdot C_6H_5$, erwies sich identisch mit dem *Toluylenhydrat* von LIMPRICHT und SCHNANERT (LIEBIGS Ann. **155**. 62); F. 66—67°. — Bei der Einw. von Anisaldehyd auf Benzylmagnesiumbromid wird, ähnlich wie bei der Einw. von Anisylphenylketon, direkt reines *p-Methoxystilben* (F. 135—136°) erhalten, ohne intermediäre B. des entsprechenden Carbinols. Dagegen entsteht bei der Einw. von Acetophenon auf Benzylmagnesiumbromid das leicht isolierbare *Phenylbenzylmethylcarbinol*, $C_6H_5C(CH_3)OH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; Kristalle aus Lg., F. 50—51°; Kp_{15}. 175°; auch unter gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar; geht bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *α-Methylstilben*, $C_6H_5C(CH_3):CH\cdot C_6H_5$ über; perlmutterglänzende Blättchen; F. 82—83°; liefert mit Brom ein Dibromid, $C_6H_5\cdot C(CH_3)Br\cdot CHBr\cdot C_6H_5$, F. 134—135°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 453—58. 6/2. [28/1.] Stuttgart. Lab. f. allg. Chemie d. Techn. Hochsch.) HÖNIGSBERGER.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der basischen Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe*. Die Unters. bezweckt, über die Rolle, welche die Aminogruppen der Auramin-, Malachitgrün- u Rosanilinfarbstoffe bei der Salzbildung spielen, neue Aufschlüsse zu gewinnen. Während die Konst. der Farbstoffbasen lediglich durch die Formeln $(R_2N\cdot C_6H_4)_2C:NR$, $(R_2N\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_5$, $(R_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$ ausgedrückt werden kann, kommen für die Farbstoffsalze neben den chinoiden Formeln:

$\begin{matrix} R_2N\cdot C_6H_4 \\ ClR_2N : C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NRH$, $\begin{matrix} R_2N\cdot C_6H_4 \\ ClR_2N : C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$, $\begin{matrix} (R_2N\cdot C_6H_4)_2 \\ ClR_2N : C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C$,

doch auch jetzt noch die Formeln:

$(R_2N\cdot C_6H_4)_2C : NR\cdot HCl$, $(R_2N\cdot C_6H_4)_2CCl\cdot C_6H_5$, $(R_2N\cdot C_6H_4)_3CCl$

in Betracht. Die chinoiden Formeln drücken aus, daſs ein Stickstoffatom in den fünfwertigen Zustand übergegangen ist. Der Vf. suchte nun, eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungsarten dadurch herbeizuführen, daſs er Farbbasen darstellte, in denen die Aminogruppen so modifiziert sind, daſs der Stickstoff in ihnen die Fähigkeit, fünfwertig zu werden, verloren hat. Sind die so entstehenden Körper in ihrem Verhalten gegen SS. von den gewöhnlichen Farbstoffbasen total verschieden, so ist auf eine Mitwirkung der Aminogruppen bei der Salzbildung zu schlieſsen, verhalten sie sich dagegen sehr ähnlich, so wird die Annahme einer solchen Mitwirkung sehr unwahrscheinlich.

Der Vf. hat nun in den letzten Jahren eine Methode ausgearbeitet, nach welcher Verbb. mit der Gruppe $R_2N\cdot$ durch Behandlung mit Bromcyan in Verbb. mit der Gruppe $R(N : C)N\cdot$ umgewandelt werden können. In den so entstehenden Cyanamidderivaten ist der Stickstoff unfähig, seine Wertigkeit zu vergröſsern. Die Anwendung der Rk. auf die genannten Farbstoffklassen erlaubt also die Prüfung der Konstitutionsfrage im angegebenen Sinne.

In der gemeinsam mit **E. Röver** bearbeiteten 1. Mitteilung: „Über Malachitgrün“, werden Verbb. der allgemeinen Formel $[(R)(R')N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_5$ beschrieben, in welchen $R' = \cdot CN$, $\cdot NO$, $\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist, u. der Stickstoff keine basischen Eigenschaften aufweist. Diese Verbb. lösen sich in verd. SS. nicht, in konz. SS. aber mit roter Farbe, welche auf Zusatz von W. unter Wiederabscheidung der Verbb. verschwindet. Sie zeigen also gegenüber dem Malachitgrün das Verhalten von schwachen gegenüber starken Basen. Daſs der schwachbasische Charakter der Triphenylcarbinolgruppe zuzuschreiben ist, u. die roten, leicht hydrolysierbaren Salze die Konstitution $[(R)(R')N\cdot C_6H_4]CCl\cdot C_6H_5$ besitzen, ist nach den Unterss. von BAEYER über das Triphenylcarbinol sehr wahrscheinlich. Die völlige Verschiedenheit dieser roten Salze von den Salzen der Malachitgrünfarbstoffe, macht nun für diese letzteren eine konstitutive Verschiedenheit sehr wahrscheinlich, wodurch also die ohnehin wahrscheinlichen chinoiden Farbstoffformeln bestätigt werden. Die grünen Lagg. der Malachitgrünfarbstoffe werden, wenn überschüssige konz. S. zugefügt wird, ebenfalls rot. Möglicherweise enthalten diese roten Lagg. Salzmoleküle, welche durch Anlagerung von HCl entstanden sind und der Formel $(HCl\cdot R_2N\cdot C_6H_4)_2CCl\cdot C_6H_5$ entsprechen. Auf denselben Typus können auch die aus den Carbinolbasen mit verd. SS. in der Kälte entstehenden farblosen Salze bezogen werden: $(HCl\cdot R_2N\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_5$.

Zur Gewinnung von *Dimethyldicyandiaminotriphenylmethan*, $[CH_3\cdot N(CN)\cdot C_6H_4]_2\cdot CH\cdot C_6H_5$, läſst man auf 1 Mol.-Gew. *Tetramethyldiaminotriphenylmethan*, das auf Schmelztemperatur erhitzt ist, 2 Mol.-Gew. *Bromcyan* einwirken und laugt das Reaktionsprod. mit verd. HCl aus. Weiſses Kristallpulver vom F. 163°; unl. in W. und wss. SS., wl. in k., leichter in h. A. und Eg., zl. in Bzl., Chlf. Die Eg.-Lsg. ist sowohl in der Kälte, wie in der Wärme farblos. Sättigt man die Lsg. in Chlf.-A. mit NH_3 und mit H_2S und dampft ein, so erhält man das *Thioharnstoffderivat*, $[NH_2\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_5$ (F. 200°, wl.). Wird das Dimethyldicyandiaminotriphenylmethan mit 20%ig. HCl bis zur Lsg. gekocht, so erfolgt Verseifung der Cyangruppen, u. man erhält *Dimethyldiaminotriphenylmethan*, $(CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4)_2\cdot CH\cdot C_6H_5$ (F. 104°, l. in A., Ä.), dessen Pikrat, $C_{31}H_{22}N_8\cdot C_6H_6O_7N_3$, in grünen Nadeln vom F. 150° kristallisiert. Diese sekundäre Base kann in normaler Weise in das *Nitrosamin*, $[CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_4]CH\cdot C_6H_5$ (gelbe Kristalle aus A., F. ca. 149°),

ferner in das *Phenylthioharnstoffderivat*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]CH \cdot C_6H_5$ (Kristalle aus Chlf.-A., F. 124°) übergeführt werden.

Dimethyldicyandiaminotriphenylcarbinol, $[(CH_3)(CN)N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_5$, wird aus der entsprechenden Methanbase durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlsg. hergestellt. Es bildet ein weifses, bei 168° schm. Kristallpulver. In verd. SS. ist es unl.; übergiefst man es mit konz. HCl, so geht es, wenn auch in sehr geringer Menge, in Lsg., und die Fl. färbt sich tiefrot; mit ähnlicher, jedoch dunklerer Farbe löst konz. H_2SO_4. Die Lsg. in k. Eg. ist farblos, wird beim Erwärmen violettrot, bei Zusatz einiger Tropfen konz. HCl oder H_2SO_4 tiefrot. Durch W. werden alle diese Lsgg. unter Abscheidung des Carbinols entfärbt. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eg. wird das Carbinol reduziert unter Rückbildung des Methanderivats vom F. 163°. Läfst man das Carbinol einige Tage mit einer eisessigschwefelsauren Lsg. überschüssigen Phenols stehen, so erfolgt Kondensation zu dem *Tetraphenylmethanderivat*, $[(CH_3)(CN)N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (F. 205°, l. in Alkali, durch SS. fällbar). — *Dimethyldiaminotriphenylcarbinol*, $(CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_5$, aus dem cyanierten Carbinol durch Kochen mit Salzsäure erhältlich, wurde nicht in kristallisierter Form erhalten. Die durch Fällen der sauren Lsg. mit NH_3 gewonnene Base schmolz gegen 95°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe. Säuren gegenüber zeigt die Base das Verhalten der Malachitgrünbase: in verd SS. löst sie sich in der Kälte beinahe farblos, die Lsgg. werden beim Erwärmen grün, auf Zusatz von konz. SS. rot. Das Zinkdoppelsalz, $(C_{21}H_{21}N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$, bildet dunkelgrüne Kristalle vom F. 120°. Das *Nitrosamin*, $[(CH_3)(NO)N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_5$ (gelbe Kristalle aus A., F. 159°) u. das *Phenylthioharnstoffderivat*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_5$ (F. 136°) zeigen gegenüber SS. das Verhalten des Cyanids: von verd. SS. werden sie nicht aufgenommen, in konz. lösen sie sich mit derselben roten Farbe; die Färbung verschwindet auf Zusatz von W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 633—46. 20/2. [8/2.] Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Bistrzycki und **Joseph Gyr**, *Über die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure (Darstellung von Diphenyl-p-tolylcarbinol)*. Gleich der p-Oxytriphenylessigsäure (BISTRZYCKI, HERBST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3073; C. **1901**. II. 1066), sowie der o- u. m-Kresyldiphenylessigsäure (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3558; C. **1903**. II. 1374) liefert auch die *Diphenyl-p-tolylessigsäure*, $(C_6H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)C \cdot COOH$ (BISTRZYCKI, WEHRBEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3080; C. **1901**. II. 1067), bei der Einw. von k. konz. H_2SO_4 unter CO-Entw. leicht das zugehörige Carbinol. Die Ausbeute an *Diphenyl-p-tolylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)C \cdot OH$, wird nahezu quantitativ, wenn man 10 g der letztgenannten S. fein gepulvert mit 250 ccm H_2SO_4 übergiefst und die braunrote Lösung nach mehreren Stunden in 2 l k. W. einträgt. Oktaederähnliche Doppelpyramiden aus Bzl.; F. 72—73°; destilliert unter 12 mm Druck bei ca. 227° nahezu unzers.; in den meisten Solvenzien ll.; färbt sich mit konz. H_2SO_4 braunorange und gibt dann eine grünstichtig orangefarbene Lsg.; die farblose Lsg. in Eg. wird auf Zusatz von konz. HCl gelb, von konz. H_2SO_4 bräunlich gelb. — Da noch nicht streng bewiesen war, dafs die als Ausgangsmaterial dienende S. wirklich Diphenyl-p-tolyl- und nicht etwa Diphenylbenzylessigsäure ist, wurde das Carbinol (3 g) mit CrO_3 (12 g $K_2Cr_2O_7$, 18 g konz. H_2SO_4, 25 ccm W., 3-stünd. Kochen) oxydiert; hierbei entstand jedoch *Triphenylcarbinol-p-carbonsäure*, $(C_6H_5)_2(HOOC \cdot C_6H_4)C \cdot OH$, wodurch jeder Zweifel an der angenommenen Formel beseitigt wird. Die bei 200° schm. S. blieb bei ½-stünd. Erhitzen auf 270° nahezu unverändert und lieferte das schon bekannte Ba-Salz der Zus. $(C_{20}H_{15}O_2)_2Ba + 7H_2O$. — Die Reduktion des Carbinols durch 2—3-stünd. Kochen seiner Eg.-Lsg. mit Zinkspänen ergab *Diphenyl-p-tolylmethan*, $(C_6H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)CH$, das, aus Methyl-

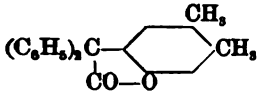
alkohol umkristallisiert, bei 69—70° schm. Dieser KW-stoff läßt sich durch 1-stünd. Kochen von 2 g *Benshydrol*, $(C_6H_5)_2CH\cdot OH$, mit Toluol u. 2 g $SnCl_4$ leicht synthetisieren. — Analog wie BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3018; C. **1902**. II. 1112) das Triphenylcarbinol mit Phenol kondensierten, kann man auch durch mehrtägiges Stehenlassen eines Gemisches von 3 g Diphenyl-p-tolylcarbinol, 9 g Phenol, 70 ccm Eg. und 15 g konz. H_2SO_4 quantitativ *p-Oxytriphenyl-p'-tolylmethan*, $(C_6H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)C(C_6H_4\cdot OH)$, erhalten. Nädelchen oder wetzsteinförmige Kriställchen aus A.; F. 201°; sll. in Ä., Eg., Bzl., schwerer in k. A.; wl. in Lg. das gallertartige K-Salz wird von W. zerlegt. — Acetylverb., $C_{33}H_{24}O_2$. Nadeln aus A.; F. 135°; läßt sich durch 1-stünd. Kochen mit alkoh. Kali verseifen. — Das *p-Oxytetraphenylmethan*, $(C_6H_5)_3C(C_6H_4\cdot OH)$, von BAEYER u. VILLIGER (l. c.) liefert dagegen beim Fällen seiner alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat + etwas W. ein in Nadeln kristallisierendes, durch W. allerdings ebenfalls zerlegbares Na-Salz. — Acetylverb., $C_{27}H_{22}O_2$. Nadelbüschel aus A.; F. 175°; ll. in Bzl., Chlf., schwerer in Eg., A.; l. in h. Ä., Lg.; ergibt beim Verseifen mit alkoh. Kali das K-Salz als kleisterähnliche, leicht hydrolysierbare M. — *Diphenyl-p-tolylchlormethan*, $(C_6H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)CCl$, entsteht beim Sättigen der äth. Lsg. des Carbinols mit HCl-Gas; rhombenförmige Blättchen aus Ä.; F. 99°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., etwas schwerer in A. und Eg.; zers. sich im CO_2-Strom bei 160° unter HCl-Entw.

Um zu prüfen, wie sich eine p-carboxylierte Triarylessigsäure gegen H_2SO_4 verhalten würde, haben die Vff. die *p-Carboxytriphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_2(HOOC\cdot C_6H_4)C\cdot COOH$, durch Erwärmen einer Lsg. von Diphenyl-p-tolylessigsäure in Soda mit $KMnO_4$ hergestellt; durchsichtige, mkr., in der Mitte tönnchenartig erweiterte Prismen aus Eg. + W.; kurze, gerade Prismen aus A.; zers. sich bei 246—247°; ll. in A., Eg., Aceton, schwerer in Ä.; fast unl. in Bzl., Lg., Chlf. — Ag-Salz, $C_{21}H_{14}O_4Ag_2$. Weißer Nd. — In k. konz. H_2SO_4 löst sich die S. unter CO-Entw. und B. bei 200° schm. *Triphenylcarbinol-p-carbonsäure* (vgl. weiter oben); beim Erhitzen der schwefelsauren Lsg. bis etwas über den F. der S. spaltet sich dagegen CO_2 ab, und es resultiert *Triphenylmethan-p-carbonsäure*, $(C_6H_5)_2(HOOC\cdot C_6H_4)CH$. Nadeln aus verd. Essigsäure; F. 162° (vgl. E. FISCHER, ALBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3080). — Na-Salz. Quadratische Blättchen. — Auch aus Phenylmagnesiumbromid und p-Toluylsäuremethylester konnte das schon erwähnte *Diphenyl-p-tolylcarbinol* leicht gewonnen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 655—64. 20/2. [5.2.] Freiburg [Schweiz]. I. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

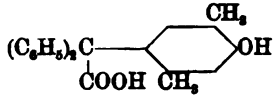
R. Geipert, *Die Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen.* Nach BISTRZYCKI und NOWAKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3063; C. **1901**. II. 1065) läßt sich die *Benzilsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot COOH$, leicht mit Phenol und den Kresolen kondensieren, wobei das Carbinolhydroxyl entweder in p- oder in o-Stellung zum Phenolhydroxyl eingreift; in ersterem Fall erhält man p-Oxysäuren, in letzterem Laktone von o-Oxysäuren. — Auf Veranlassung von BISTRZYCKI hat Vf. jetzt auch die drei Xylenole, ferner Thymol, Carvakrol und die beiden Naphtole der gleichen Rk. unterzogen. — Als 6 g Benzilsäure mit 4 g *o-Xylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(OH)^4$, und 10 g $SnCl_4$ in 120 ccm Bzl. 15 Min. gekocht wurden, entstand das *2-Oxy-4,5-dimethyltriphenylessigsäurelakton* (I.) zu 85% der Theorie; derbe, meist tafelförmige Kristalle aus Eg.; F. 178°; ll. in k. Bzl., sd. Eg.; zl. in sd. A., noch schwerer in Lg.; unl. in k. verd. Soda, auch sd. verd. KOH l. nur langsam. — Liefert bei 2-std. Kochen mit Brom in Eg. ein *Brom-2-oxy-4,5-dimethyltriphenylessigsäurelakton*, $C_{22}H_{17}O_2Br$; Nädelchen aus Eg.; F. 161° nach vorangehendem Sintern. — *2-Oxy-3,5-dimethyltriphenylessigsäurelakton*, $C_{22}H_{18}O_2$, aus Benzilsäure u. *m-Xylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4$; Täfelchen aus Eg.; F. 170°; Löslichkeit und Verhalten wie bei Verb. I. — Das *p-Xylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,4}(OH)^2$, vereinigt sich mit Benzilsäure dagegen zu einer Oxy-

säure, und zwar der *4-Oxy-2,5-dimethyltriphenylessigsäure* (II.); Blättchen aus A.; zers. sich bei 236—237°; zll. in sd. A., Eg., sonst wl. — Die ebenfalls in guter Ausbeute entstehende Verb. ist gleich der Triphenyl- und der p-Oxytriphenylessigsäure auffallend schwach sauer; erst bei Anwendung von $1^{3}/_{4}$ Äquivalenten $^{1}/_{2}$-n. Soda entsteht beim Kochen eine klare Lsg. — Durch sd. Acetanhydrid + Na-Acetat wird nur das Phenolhydroxyl acetyliert; die *Acetylverb.* $(C_6H_5)_2C[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot COCH_3] \cdot COOH$, schmilzt, zweimal aus Eg. umkristallisiert, bei 230—231° unter Zers.; in schwach erwärmter, verd. Sodalsg. ist sie klar l. — Na-Salz, $C_{24}H_{21}O_4Na$. Flimmernde Kriställchen. — *Brom-4-oxy-2,5-dimethyltriphenylessigsäure*, $C_{22}H_{19}O_3Br$. Gelbliche Blättchen aus 90%ig. Essigsäure; F. 232—235°; ll. in sd. A., Eg; wl. in Bzl., Chlf. — Durch 15 Min. langes Kochen von 6 g Benzilsäure, 4 g *Thymol*, 10 g $SnCl_4$ und 120 ccm Benzol gewinnt man die *p-Thymolyldiphenylessigsäure* (III.) [1];

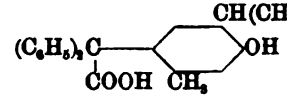
I.



II.

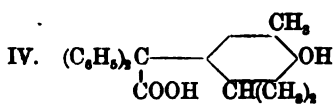


III.

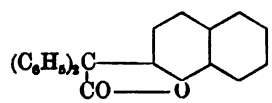


prismatische Kristalle aus Eg. + W.; F. 197—198°; ll. in A., Eg., Ä.; zll. in k. Chlf., h. Bzl.; fast unl. in Lg.; ist wesentlich stärker sauer, als die sich vom p-Xylenol und Carvakrol ableitenden isomeren SS.; aus erkaltender Soda fällt das wl. Na-Salz kristallinisch aus. — Die Esterifizierung gelang nur durch 5-std. Erhitzen von 2 g S. mit 0,8 g festem KOH und 10 g $CH_3 \cdot OH$ + CH_3J auf 105°; der so entstehende *Methylothymolyldiphenylessigsäuremethylester*, $(C_6H_5)_2C(COOCH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OCH_3)$, scheidet sich aus viel Holzgeist in wasserhellen Prismen ab; F. 145—146°; ll. in k. Chlf., h. Eg. — *p-Carvakrolyldiphenylessigsäure* (IV.), aus Benzilsäure und *Carvakrol*. Pyramidenförmige Kristalle aus verd. A.; F. 241° unter Zers.; ll. in sd. A., etwas schwerer in Eg.; swl. in sd. Bzl., Chlf.; erst in $1^{1}/_{2}$ Äquivalenten sd. $^{1}/_{2}$-n. Soda klar löslich. — Das Na-Salz ist ll. — Ag-Salz, $C_{24}H_{23}O_3Ag$. Gelblicher Nd. — *Methylocarvakrolyldiphenylessigsäuremethylester*, $C_{26}H_{28}O_3$, wie das Thymolderivat dargestellt; kurze Prismen; F. 137—138°; swl. in Methylalkohol; ll. in h. Eg., k. Chlf. — Das *1-Oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelakton* (V.) wurde durch 10 Min. langes Kochen von 9 g Benzilsäure, 6 g *α-Naphtol*, 15 g

IV.



V.



$SnCl_4$ und 200 ccm Bzl. erhalten. Blättchen aus A., die bei 145° erweichen, sich dann allmählich zers. u. bei 190° völlig geschm. sind; zll. in h. Eg., k. Bzl., Chlf.; swl. in Lg.; in w. Soda unl., in verd. h. KOH nur langsam l.; die entsprechende Oxysäure geht schon beim Trocknen wieder in das Lakton über. — *Brom-1-oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelakton*, $C_{24}H_{15}O_2Br$, durch $4^{1}/_{2}$-std. Kochen von 1 Mol.-Gew. des Laktons mit $1^{1}/_{4}$ Mol.-Gew. Brom in Eg. gewonnen; wasserhelle Prismen aus Eg.; F. 205°; ll. in Bzl., Chlf., schwerer in h. Eg.; zwl. in sd. A. — Durch Einw. von HNO_3 der D. 1,52 auf eine 60° w. Eg.-Lsg. des Laktons bildet sich ein *Nitro-1-oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelakton*, $C_{24}H_{15}O_4N$; goldgelbe Blättchen aus Eg.; F. 241°; ll. in k. Chlf., h. Bzl.; zwl. in sd. Eg., noch schwerer in A. — Mit *β-Naphtol* liefert die Benzilsäure ein *2-Oxy-1-*(oder *-3?*)*-naphtyldiphenylessigsäure-*

[1]) Der Rest $C_6H_2(CH_3)^3(C_3H_7)^6(OH)^4$- ist nach dem Vorschlage Deckers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3218 Anm. 1; C. **1902**. II. 1187) als „Thymolyl" bezeichnet; den isomeren Komplex $C_6H_2(CH_3)^3(C_3H_7)^6(OH)^4$- nennt Vf. „*p-Carvakrolyl*".

lakton, $C_{24}H_{16}O_2$; derbe, klare Tafeln aus Eg.; F. 183°; in A. schwerer l., als das α-Naphtolderivat; wenig reaktionsfähig; wird von wss. oder alkoh. NH_3 bei 100° nicht verändert. — *Brom-2-oxy-1(5)-naphtyldiphenylessigsäurelakton*, $C_{24}H_{15}O_2Br$. Wasserhelle Prismen aus Eg.; F. 162—164°; ll. in Bzl., Chlf.; zll. in h. Eg.; wl. in h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 664—73. 20/2. [5/2.] Freiburg [Schweiz]. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Frederic Stanley Kipping und **Arthur Henry Salway**, *Die Anordnung der mit dem dreiwertigen Sticktoffatom verbundenen Gruppen im Raum.* Die von HANTZSCH und WERNER bezüglich des dreiwertigen N-Atoms aufgestellte Hypothese läfst das Auftreten enantiomorpher Isomeren bei Verbb. vom Typus $NR^1R^2R^3$ erwarten, und eins der Ziele gegenwärtiger Unters. war das, entweder solche Isomeren zu isolieren oder aber zu zeigen, dafs sie nicht existieren. — Zum Nachweis von Asymmetrie in Basen, deren Asymmetrie einem C-Atom zu verdanken ist, kann ein äufserlich kompensiertes Säurechlorid verwandt werden (KIPPING u. HALL, J. Chem. Soc. London **79**. 444; C. **1901**. I. 742. 1008); es schien daher wahrscheinlich, dafs, wenn Verbb. des dreiwertigen N asymmetrisch sind, dafs dann ihre Asymmetrie in gleicher Weise sich würde entdecken lassen.

Es wurden die Prodd. der Einw. von d-l-Benzylmethylacetylchlorid auf Methylanilin, p-Toluidin, Benzylanilin und Phenylhydrazin untersucht, indes ergab sich keinerlei Anzeichen bezüglich der Existenz von Isomeren. p-Toluidin und Benzylanilin gaben auch mit optisch aktivem Benzylmethylacetylchlorid negative Resultate. Wenngleich somit die Einführung eines Asymmetriezentrums keine trennbaren Isomeren lieferte, so erschien es doch sehr wahrscheinlich, dafs die Einführung eines zweiten Asymmetriezentrums ein befriedigendes Resultat ergeben würde, wenn enantiomorphe Derivate des dreiwertigen N-Atoms wirklich existenzfähig waren. Indes behielten die Prodd. aus d-Benzylmethylacetylchlorid und l-Menthylamin, d-Hydrindamin, l-Methylhydrindamin und l-Phenyläthylamin bei der fraktionierten Kristallisation ihren gleichförmigen Charakter. Diese Resultate zeigen, dafs die drei Radikale samt dem dreiwertigen N-Atom selbst in einer Ebene liegen, dafs zwei der Radikale eine symmetrische Anordnung in Bezug auf das dritte besitzen, und dafs aller Wahrscheinlichkeit nach dies von zwei beliebigen Radikalen gilt, d. h. dafs die ganze Anordnung die gröfstmögliche Symmetrie aufweist.

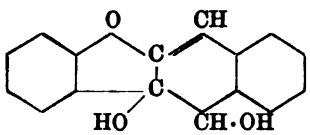
Nimmt man an, dafs die Isomerie der syn- u. anti-Formen von Oximen Strukturisomerie ist und durch die Formeln $RR'C:NOH$ und $RR'C\overline{\cdot NH\cdot O}$ erklärt wird, so sollte die Verb., welcher letztgenannte Struktur zukommt, da sie ein asymmetrisches C-Atom enthält, in enantiomorphen Formen existieren, und die Einführung eines optisch aktiven Säurechlorids sollte zwei nicht enantiomorphe, trennbare Isomere ergeben. Es wurde die Einw. von *Benzylmethylacetylchlorid* auf *Benzoinoxim* studiert, aber statt des gewünschten Acylderivats wurden erhalten: Benzil, Benzoin, Benzaldehyd, Benzonitril, Chlorammonium, Salzsäure, Benzylmethylessigsäure und eine Verb. vom F. 126°. Vers., ein Benzylmethylacetylderivat des *α-Benzaldoxims* zu erhalten, waren gleichfalls erfolglos, da Zers. u. B. von Benzonitril erfolgte.

Benzoylchlorid reagiert in normaler Weise mit Benzoinoxim u. gibt *Benzoinoximbenzoat*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(C_6H_5):NO\cdot CO\cdot C_6H_5$, Platten aus A., F. 165—166°. — *Benzoylbenzoinoxim*, $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):NOH$, aus Benzoylbenzoin und Hydroxylamin, kristallisiert aus A. in sphärischen Büscheln vom F. 148°. — d-l-Benzylmethylacetylchlorid liefert mit *d-l-Hydrindamin* zwei isomere *d-l-Benzylmethylacetylhydrindamine*, die leicht getrennt werden können; sie schm. bei 110 bis 111° bezw. bei 119,5°, u. ihre B. ist ein Beweis für die Asymmetrie des Hydrindaminmoleküls. — d-Benzylmethylacetylchlorid und d-l-Hydrindamin liefern ein Gemisch

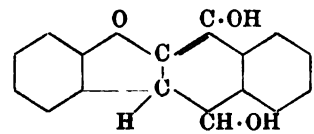
der isomeren Amide dAdB und dA1B, aus welchem das Derivat der d-Base leicht isoliert werden kann. — Die enantiomorphen Komponenten des *d-l-α-Phenyläthylamins* können in ähnlicher Weise abgeschieden werden, da die Verb. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ der l-Base sich leicht isolieren läßt. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 39—41. 27/2. [17/2.*].) HENLE.

J. Herzig und **J. Pollak**, *Brasilin und Hämatoxylin.* Mit Rücksicht auf die Erklärung, welche v. KOSTANECKI und LLOYD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2193; C. **1903**. II. 379) für die B. der β-Trimethyldehydroderivate aus Brasilin, konz. H_2SO_4 und A. gegeben haben, schien es erwünscht, das Verhalten des *Trimethylbrasilons* gegen konz. H_2SO_4 allein kennen zu lernen. Läßt man die k. S. nicht länger als 10 Min. einwirken u. gießt dann auf Eis, so fällt ein *Isomeres*, $C_{19}H_{16}O_6$, *des Trimethylbrasilons* aus. Kristallinische M. aus A., die bei 170—173° schm. und sich selbst bei 220° noch nicht zers. — 15 Min. langes Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat verändert die Verb. nicht; 4—5-stdg. Dauer der Rk. führt dagegen zum *β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin*, $C_{16}H_6O(OCH_3)_3(O \cdot COCH_3)$; Nadeln aus A.; F. 183—185°. — Mittels A. + H_2SO_4 läßt sich das Isomere in *β-Trimethyldehydrobrasilin* überführen. — Bei längerer Einw. der konz. H_2SO_4 auf Trimethylbrasilon erhält man ständig wachsende Mengen der β-Dehydroderivate und immer kleiner werdende Ausbeuten an dem neuen Isomeren, welches vielleicht ein Brasanderivat (I. oder II.) ist. — Auch beim *Tetramethylhämatoxylon* vollzieht sich die Einw. der

I.

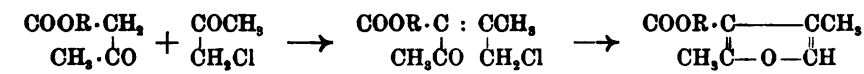


II.

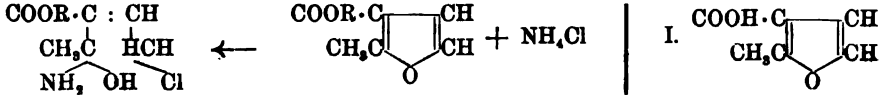


konz. H_2SO_4 analog unter B. eines *Isomeren*, $C_{20}H_{20}O_7$; Kristalle aus A.; F. 165 bis 167°; liefert mit Acetanhydrid + Na-Acetat bei längerem Kochen *β-Acetyltetramethyldehydrohämatoxylin*, $C_{16}H_5O(OCH_3)_4(O \cdot COCH_3)$, vom F. 193—196°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 631—33. 20/2. [8/2.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

G. Plancher u. **S. Albini**, *Synthese von Furankörpern aus Chloracetaldehyd.* Die HANTZSCHsche Synthese (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1474 u. auch FEIST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1766; **35**. 1537; C. **1902**. I. 1225) von Furan- u. Pyrrolderivaten aus Chloraceton und Acetessigester bei Ggw. von NH_3 deuten Vff. entsprechend dem Schema:

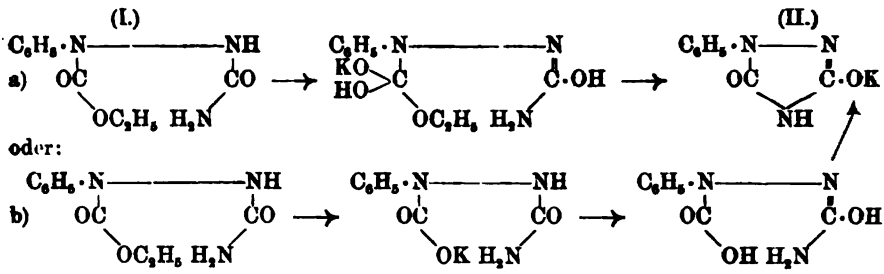


Dieser Annahme gemäß müßte der diesem hypothetischen Zwischenprodukt entsprechende *Chloräthylidenacetessigester* (aus Chloraldehyd und Acetessigester), $CH_3CO \cdot C(COOR) : CH \cdot CHCl$, mit alkoh. NH_3 den Ä. der *2-Methylfuran-3-carbonsäure* ergeben, was auch der Vers. bestätigte. Im Einklang mit dieser Auffassung entstand bei Einw. von alkoh. NH_3 auf ein Gemisch von Chloraldehydhydrat und Acetessigester, wobei die B. eines solchen Chloräthylidenderivats ausgeschlossen erscheint, kein Furanderivat. Der Übergang des Chloräthylidenderivats in das Furanprodukt ist so zu deuten:



Bezüglich der Wanderung der Doppelbindung verweisen Vff. darauf, daſs ja bekanntlich ein System — $\overset{1}{C}H:\overset{2}{C}H—\overset{3}{C}H:\overset{4}{C}H$ — durch Addition von 2 Atomen oder einwertigen Gruppen in das System — $\overset{1}{C}HR^1—\overset{2}{C}H:\overset{3}{C}H—\overset{4}{C}HR^1$ — übergeht, und entsprechend auch die umgekehrte Umwandlung eintreten kann. Die B. eines *Pyrrolkörpers* nach dieser Rk. geht schwieriger vonstatten. Vff. gingen bei ihren Unterss. von dem Hydrat $C_5H_6ClO + {}^1/_2H_2O$ aus, das bei Einw. der wasserfreien Oxalsäure auf Chloracetal entsteht, und das, nach dem Vorgang von CLAISEN u. MATTHEWS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 735) mit der äquivalenten Menge Acetessigester gemischt, in der Kälte mit HCl gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen wurde. Der so erhaltene *Chloräthylidenacetessigester*, gelbliche Fl., $Kp_{12—20}$. 120° unter Zers., wurde im Einschmelzrohr 4 Stunden mit der 10fachen Menge bei 0° gesättigten alkoh. NH_3 bei 150° erhitzt und mit 10%ig. alkoh. KOH verseift. Die dabei entstehende *Methylfurancarbonsäure*, $C_6H_6O_3$, aus W. fast weiſse Kristalle, F. 102—103°, entspricht obenstehender Formel (I.). Gibt mit Isatinschwefelsäure eine Grünfärbung, färbt aber nicht Fichtenspan. Die Unterss. werden fortgeführt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 39—43. 3/1. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

S. F. Acree, *Über die Darstellung von Phenylurazol aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid.* Bei der Einw. von Na-Äthylat auf die alkoh. Lsg. des in der Überschrift genannten Esters (I.) fällt Phenylurazol als Na-Verb. aus; andererseits erhält man nach ACREE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3145; C. **1903**. II. 1071) Phenylurazol, wenn man den gleichen Ester mit wss. KOH erhitzt und dann mit HCl fällt. — Die Einw. von Alkalien auf das α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid kann nach zwei Richtungen verlaufen:



Es hat sich nun gezeigt, daſs bei der Einw. von 1 Mol. wss. KOH auf den Ester I. das phenylsemicarbazid-α-carbonsaure Kalium, $C_6H_5\cdot N(COOK)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, und nicht Phenylurazolkalium entsteht, und daſs umgekehrt die Einw. von 1 Mol. KOH auf Phenylurazol das K-Salz dieses Ringkörpers und nicht phenylsemicarbazid-α-carbonsaures K ergibt. — Die beiden K-Salze, wie auch die analogen Ag-Verbb. sind durch ihre Eigenschaften, sowie durch ihr Verhalten beim Erhitzen u. gegen Alkyle leicht zu charakterisieren. — Bei der Einw. von Na-Äthylat auf Carbäthoxyphenylsemicarbazid dürfte der Reaktionsverlauf dem Schema a, bei der Einw. von wss. Alkali dagegen Schema b entsprechen.

Phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Kalium, $C_8H_8O_3N_3K$, entsteht, wenn man den Ester I. mit der wss. Lsg. von 1 Mol.-Gew. KOH + einem Tropfen Phenolphtaleïn kocht, bis die rote Farbe der Fl. verblaſst ist; das beim Eindampfen hinterbleibende Salz ist nach dem Waschen mit A. und Ä. rein; beim Zufügen von HCl zur stark gekühlten, wss. Lsg. scheidet sich quantitativ *Phenylurazol*, $C_8H_7O_2N_3$, ab; durch Erhitzen auf 150° verliert das phenylsemicarbazid-α-carbonsaure K 1 Mol.

H_2O und geht in Phenylurazolkalium (II.) über. Letzteres bildet sich auch, wenn man Phenylurazol mit der wss. Lsg. von 1 Mol.-Gew. KOH eindampft. — $AgNO_3$ fällt aus den wss. Lsgg. der K-Salze die entsprechenden Ag-Verbb. — Phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Silber, $C_8H_8O_3N_3Ag$, ist ein körniger Nd.; bei 150° anhydrisiert es sich zu Phenylurazolsilber; mit Jodäthyl liefert es α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid vom F. 172° zurück. — Das kristallinische und gut haltbare Phenylurazolsilber setzt sich dagegen mit C_2H_5J zu *1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon* (vergl. Acree, l. c.) um. — Auf ganz gleichen Wegen wurden auch die entsprechenden Schwefelverbb. gewonnen: *Phenylthiosemicarbazid-α-carbonsaures Kalium*, $C_9H_8O_2N_3SK$, kristallisiert mit $2H_2O$ und liefert bei 150° *Phenylthiourazolkalium*, $C_8H_6ON_3SK$, das durch kurzes Kochen mit CH_3J + Holzgeist in *1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon* übergeht u. sich quantitativ mit Jod bei Ggw. von Stärke titrieren läfst. Letztere Rk. ermöglicht es auch, in einem Gemisch von Phenylurazol und Phenylthiourazol die Menge der Schwefelverb. genau festzustellen. — Aus dem *α-Carbäthoxy-1-phenyl-4-methylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot N(COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$, und wss. NaOH entstand *1-phenyl-4-methylthiosemicarbazid-α-carbonsaures Natrium*, $C_9H_{10}O_2N_3SNa$, das mit HCl *1-Phenyl-4-methylthiourazol* und beim Erhitzen auf 130° das Na-Salz dieses auch tautomer als Merkaptan reagierenden Körpers ergab. — Das zugehörige Ag-Salz, $C_9H_8ON_3SAg$, ist eine kristallin. M. — Kocht man α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid mit 1 Mol.-Gew. Na-Äthylat in A. $^1/_2$ Stde., so fällt ein Gemisch ungefähr gleicher Teile Phenylurazolnatrium und -dinatrium aus; in der alkalisch reagierenden wss. Lsg. dieses Salzgemisches läfst sich der Gehalt an Dinatriumverb. durch Titration mit HCl in Ggw. von Phenolphtaleïn leicht ermitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 618—25. 20/2. [20/1.] Salt Lake City. Univ. von Utah.) Stelzner.

R. Fosse, *Vereinigung der Dinaphtopyrylsalze mit den aromatischen dialkylierten Aminen.* Die Dinaphtopyrylsalze reagieren mit den dialkylierten aromatischen Aminen in analoger Weise wie mit den Phenolen (S. 103):

$$CH\langle^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O \cdot Br + C_6H_5NR_2 = O\langle^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle CH \cdot C_6H_4NR_2 \cdot HBr,$$

wobei ebenfalls die B. einer unbeständigen Zwischenverb. $CH\langle^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O \cdot C_6H_4NR_2$ anzunehmen ist. Die Vereinigung der beiden Radikale erfolgt auch hier an dem zur Aminogruppe in p-Stellung stehenden Kohlenstoffatom. — *Dimethylaminophenyldinaphtopyran*, $O\langle(C_{10}H_6)_2\rangle CH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, weifse Kristallm., F. 207—208°, l. in Bzl., Chlf., Eg. Geht beim Erhitzen mit rauchender HCl in das Chlorhydrat über; sd. W. vermag dieses Chlorhydrat weder zu lösen, noch völlig zu spalten, verd. h. Alkalien machen aus ihm die Base wieder frei. Da bei der Einw. des Dinaphtopyrylbromids auf das Dimethylanilin die frei werdende HBr nicht vom überschüssigen Dimethylanilin, sondern vom Dimethylaminophenyldinaphtopyran gebunden wird, so mufs letzteres stärker basisch sein, als das Dimethylanilin. Die Konstitution des Dimethylaminophenyldinaphtopyrans wird durch seine Synthese aus p-Dimethylaminobenzaldehyd und β-Naphtol in Ggw. von Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 bewiesen. — *Diäthylaminophenyldinaphtopyran*, Kristalle, F. 230—231°, l. in Bzl. u. Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 575—77. [29/2.*].) Düsterb.

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Die Konstitution des Epinephrins.* (J. Chem. Soc. London **85**. 192—97. 29/2. London E. C. The Wellcome Chemical Research Laboratories. — C. **1904**. I. 816.) Henle.

Emil Abderhalden, *Die Monoaminosäuren des Salmins.* Vf. hat nach Kossels

Angaben dargestelltes Salminsulfat (46 g) nach der Estermethode aufgeteilt. Wie jüngst auch KOSSEL (S. 296) gefunden hat, beteiligen sich neben den Diaminsäuren auch Monoaminsäuren am Aufbau der Protamine; im vorliegenden Fall wurden isoliert: Leucin, α-Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin und Asparaginsäure wahrscheinlich gemacht. Aus diesem Befund ist zu schliefsen, dafs die Protamine gegen die eigentlichen Eiweifskörper nicht scharf abgegrenzt sind, sondern dafs hier kontinuierliche Übergänge existieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 55—58. 20/2. [7/1.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

W. Scheermesser, *Über Pepsinglutinpepton.* Vf. hat das bereits früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 363; C. **1903**. I. 728) flüchtig beschriebene Pepton aus Leim näher untersucht. Die verwendete Handelsgelatine wurde durch Einweichen in W. und mehrfaches Wechseln des letzteren gereinigt. Die Darst. geschah im wesentlichen nach M. SIEGFRIEDs bekannter Eisenmethode aus Lgg., die 12 Tage bis 1 Monat peptisch verdaut waren. Die Ausbeuten an Pepton betrugen ca. 20—30 g aus 1 kg Gelatine das neue Pepton gibt folgende Rkk. Biuretrk. positiv, die Probe von ADAMKIEWICZ, die mit Metaphosphorsäure, die von MOLISCH u. die Xanthoproteïnrk. sind negativ. Bleiessig, $AgNO_3$, $HgCl_2$ und Ferrocyanwasserstoffsäure fällen nicht, Phosphorwolframsäure nur in konz. Lgg., Pikrinsäure veranlafst nur eine Trübung, Tannin ergibt einen in Essigsäure l. Nd. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{32}H_{50}N_7O_{10}$. Das durch Gefrierpunktserniedrigung ermittelte Molekulargewicht stimmt zwar mit dieser Formel überein, dürfte aber angesichts der Spaltungsprodd. mindestens zu verdoppeln sein. Das Pepton ist linksdrehend, die spez. Drehung wurde bei verschiedenen Präparaten etwas wechselnd gefunden, der niedrigste Wert war $[\alpha]_D = -76{,}11°$, der höchste $= -84{,}01°$. Die Spaltung des Peptons durch Hydrolyse ergab, dafs sich folgende Substanzen an seinem Aufbau beteiligen: Arginin, Lysin, Glutaminsäure, Glykokoll. Vom Stickstoff des Peptons wurden 95% in den Spaltungsprodd. wiedergefunden, und zwar sind vorhanden als Basen = N: 25,13%, als Monoaminsäure-N 69,85%; von letzterem entfallen 11,15% auf Glutaminsäure, von ersterem 8,90% auf Lysin, 14,9% auf Arginin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 68—98. 20/2. [14/1.] Leipzig. Chem. Abteil. d. Physiol. Inst. d. Universität.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

A. Desmoulière, *Über das normale Vorkommen von Salicylsäure in einer gewissen Anzahl von Pflanzen aus der Familie der Violaceen und im Ringelkraut, in den Kirschen und Vogelkirschen.* Das V. von Salicylsäure in den Violaceen (Viola syrtica, tricolor, arvensis in Mengen von 0,083—0,144% und in Spuren bei Viola odorata, sylvatica, palustris und einigen anderen) ist vom Vf., sowie von MANDELIN schon früher mitgeteilt worden. Vorliegende Arbeit zeigt, dafs die Salicylsäure in vielen Violaceen in der Form eines Glucosids vorhanden ist, welches unter der Einw. eines Enzyms in Salicylsäuremethylester umgewandelt wird. Es bildet dieser Befund ein Analogon zu den von BOURQUELOT (J. Pharm. Chim. [6] **3**. 577; C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1002; C. **95**. I. 35; **96**. II. 1278) gemachten Mitteilungen über die B. von Salicylsäuremethylester in Monotropa Hypopytis aus dem Gaultherin mittels der Gaultherase.

Die Ggw. von Salicylsäure stellte Vf. ferner fest in Calendula officinalis (0,43 mg pro kg frischer Pflanze), in Kirschen (0,1—0,2 mg pro kg) und in Vogelkirschen (0,2 mg pro kg). Das V. von Salicylsäure in den Violaceen und in der Ringelblume beansprucht deshalb eine gewisse Wichtigkeit, weil Siruppräparate

darauf hin leicht in den Verdacht einer Fälschung kommen können. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 121—25. 1/2. [6/1.*] Pharm. Ges.) PROSKAUER.

Hugo Mastbaum, *Aufbewahrung von Oliven von der Ernte bis zur Verarbeitung.* Die systematischen Unterss. von RAMIRO, LARCHER, MARCEL u. OTTO KLEIN an der landwirtschaftlichen Versuchsstation Lissabon führten bezüglich der Konservierung der Oliven zu folgenden Ergebnissen. A) Oliven an der Luft getrocknet. Bei dieser Konservierung wurde beobachtet: 1. Der gesamte Ölgehalt der Früchte vermindert sich im Laufe der Aufbewahrung anfangs schwach, dann aber sehr beträchtlich, so daſs er nach 5 Monaten nur etwa $^2/_3$ des ursprünglichen beträgt. Vermutlich wird die Fettsubstanz durch die interzellulare Atmung verbrannt. 2. Die Menge des durch Auspressen erhaltenen Öles zeigt sich nach dem erstem Monat sehr vermindert. Sie nimmt dann von Monat zu Monat etwas zu, erreicht aber auch nach dem fünften Monat nicht die ursprüngliche Höhe. Die Vff. erklären diese Erscheinung durch eine infolge des Trocknens eintretende Erhärtung der ölführenden Elemente, welche dem Mahlen und Pressen einen gröſseren Widerstand entgegensetzen. 3. Die in dem Mark verbleibende Ölmenge zeigt sich nach dem ersten u. zweiten Monat stark vermehrt, nimmt aber nach dem dritten Monat erst langsam, dann stärker ab. 4. Die Qualität der Öle verschlechtert sich ungemein. Während das aus den feinsten Früchten gepreſste Öl noch nicht $^1/_2$% freie S. enthält, zeigen die Öle nach 1 Monat schon im Mittel 8,61, nach 2 Monaten 22,14 freie S., die von Monat zu Monat um durchschnittlich etwa 10% zunimmt. Die Öle hatten eine dunkelgrüne Farbe, schmeckten scharf und setzten eine ziemlich dicke Schicht fester Fette ab. Das spez. Gewicht der Öle vermindert sich, ebenso der Gehalt an flüchtigen SS., die Jodzahl steigt etwas, in 5 Monaten um etwa eine Einheit. — B) Oliven in fliefsendem W. konserviert. Dabei ergab sich: 1. Die Gesamtmenge des in der Trockensubstanz der Oliven enthaltenen Öles nimmt zu, im ganzen um 6%. Dies wäre dadurch zu erklären, daſs durch das fliefsende W. die Nichtfettsubstanz aus den Früchten gel. u. fortgeführt wird. 2. Die Menge des in den Preſskuchen verbleibenden Öles zeigt sich gegenüber frischen Oliven sehr stark, um etwa die Hälfte, vermehrt und nimmt nach dem 5. Monat etwas ab. 3. Das durch Pressen erhaltbare Öl ist nach einmonatlichem Verweilen bei Oliven in fliefsendem W. bis auf fast $^1/_3$ der ursprünglichen Menge vermindert. Es nimmt nachher in jedem Monat um etwa 1% zu, bleibt aber noch beträchtlich unter dem Rendement der frischen Oliven. 4. Die Qualität des Öls, am Säuregehalt gemessen, verschlechtert sich etwas, aber unvergleichlich viel weniger, als beim Trocknen der Oliven. Die Säurezunahme beträgt durchschnittlich etwas mehr als 1% in jedem Monat. Der Gehalt an flüchtigen SS. vermindert sich prozentual etwas stärker; das spez. Gewicht nimmt in geringem Maſse ab, die Jodzahl erhöht sich um sehr wenig, im ganzen nach 5 Monaten um nur etwa 0,3. Die Öle waren hellgrün und setzten in k. Jahreszeit nur wenig Kristalle ab. Der Geschmack war zwar weder scharf, noch kratzend, aber doch nicht angenehm; es fehlte vor allem der Fruchtgeruch. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 39—42. März. Lissabon.) ROTH-Breslau.

J. E. Abelous und **J. Aloy**, *Über die Existenz einer oxydierend-reduzierend wirkenden Diastase bei Pflanzen.* Vff. haben früher die Ggw. einer Oxydation und Reduktion hervorrufenden Diastase im tierischen Organismus nachgewiesen (S. 195). Saft von Kartoffeln, welcher sich bekanntlich an der Luft schnell bräunt, besitzt deutlich reduzierende Eigenschaften gegenüber dem KNO_3; er verliert dieselben durch Kochen. Der Kartoffelsaft allein oxydiert aber Salicylaldehyd weder merkbar bei Ggw. von Luft, noch von O, noch im luftleeren Raume. Setzt man aber dem Pflanzensaft etwas $KClO_3$ hinzu, so erfolgt sofort Oxydation, aber nicht, wenn der

Saft vorher gekocht war. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salpeter u. Salicylaldehyd wird ersterer reduziert, letzterer oxydiert, aber viel schwächer, als wenn man $KClO_3$ anwendet. Es scheint dies darauf zu beruhen, daſs das gebildete Nitrit für die Oxydoreduktionsdiastase ein Gift ist. Gallenextrakt verliert bei Berührung mit der Saftoxydase seine oxydierenden Eigenschaften, während diese bestehen bleiben, wenn die Oxydase durch vorheriges Kochen zerstört wird, und sich mit groſser Energie bei Ggw. von $KClO_3$ kundgeben. Die Oxydase hat aber die „Oxydo-Reduktionskraft“ nicht beeinfluſst. Wenn sie auch die oxydierende Wirkung des Gallenextrakts verhinderte, war sie dennoch nicht auf die O-Verbb., welche dieses Extrakt enthält, von Einfluſs.

Vff. schlieſsen aus ihren Beobachtungen, daſs es sowohl im Pflanzenreich, als Tierreich oxydierend und zugleich reduzierend wirkende Diastasen gibt; aber neben diesem Enzym existieren in Pflanzen Oxydasen von der Art der Lakkase, welche die Wirksamkeit des oxydo-reduzierenden Enzyms unterdrücken, indem sie die O-Verbb. in diesen Säften widerstandsfähig zu machen scheinen. Es genügt, eine durch das Enzym spaltbare O-Verb. hinzuzusetzen, z. B. $KClO_3$, um die oxydierende Wirkung hervorzurufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 382—84. [8/2.*].) PROSKAUER.

Jacques Loeb, *Über den Einfluſs der Hydroxyl- und Wasserstoffionen auf die Regeneration und das Wachstum der Tubularien.* Die Verss. haben den Zweck, die Bedeutung der Wasserstoff- u. Hydroxylionen für die Regeneration der abgeschnittenen Polypen bei Tubularia crocea (einem Hydroidpolypen) und das auf die Regeneration folgende Längenwachstum des Stammes dieses Polypen festzustellen. Die Regeneration ist in weiten Grenzen von der Konzentration des Seewassers unabhängig u. hört erst bei einer Mischung von 40 Tln. Seew. mit 60 Tln. dest. W. auf; geringer Zusatz von $^3/_4$ grammmolekularer Lagg. von Zucker (Dextrose, Rohrzucker oder Milchzucker) zum Seew. übt dagegen schon eine giftige Wirkung aus. In $^3/_4$ grammmolekularer VAN'T HOFFscher Lsg., enthaltend die Bestandteile in folgendem Verhältnis: 100 NaCl, 2,2 KCl, 1 $CaCl_2$, 7,8 $MgCl_2$ und 3,8 $MgSO_4$, werden die abgeschnittenen Polypen zwar regeneriert, das darauf folgende Längenwachstum, welches im Seewasser stattfindet, unterbleibt aber. Fügt man jedoch der künstlichen Lsg. sehr geringe Mengen von NaOH, $NaHCO_3$ oder Na_2HPO_4 hinzu, so ist die Geschwindigkeit der Regeneration und des Wachstums fast oder völlig gleich derjenigen im Seewasser. Das Wachstum der Stämme ist jedoch nicht durch die Anwesenheit freier Hydroxylionen bedingt, sondern die Alkalien haben den Zweck, eine von den Tubularienstämmen ausgeschiedene S. zu neutralisieren. Ein Zusatz von 0,15 ccm $^1/_{10}$-n. HCl zu 100 ccm Seewasser macht Regeneration und Wachstum unmöglich. Auch in einer Mischung von nur 3 Chloriden, NaCl, KCl und $CaCl_2$, erfolgt Regeneration der Tubularien, wenn man nur etwas $NaHCO_3$ zusetzt. Die Tatsache, daſs Tiere in Aquarien besser leben, wenn die letzteren auch grüne Pflanzen, enthalten und die Aquarien dem Lichte ausgesetzt werden, wird durch die Beobachtung erklärt, nach der Algen (Ulva) im diffusen Tageslicht sowohl Seewasser, wie VAN'T HOFFscher Fl., welche keine Carbonate enthält, alkal. Rk. erteilen; im Dunkelzimmer bleibt die Rk. aus. Hiernach scheint es sich um eine direkte Exkretion eines Alkalis (vielleicht Calciumcarbonat) durch die Algen zu handeln, welches die Rk. des Seewassers neutral hält. (PFLÜGERs Arch. **101**. 340—48. 22/2. Berkeley. R. SPRECKELs Physiol. Lab. of the Univ. of California.) KRÜGER.

Eug. Charabot und **Alex. Hébert**, *Untersuchungen über die Entwicklung der Terpenverbindungen in den Pflanzen.* (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 362—432. März. — C. **1901**. I. 726. 1087; **1902**. I. 56. 1022; II. 137. 1003; **1903**. I. 528. 1230; II. 386. 452. 515. 1134; **1904**. I. 46. 388; vgl. auch CHARABOT, C. **1901**. I. 467, und HEBERT und TRUFFAUT, C. **1904**. I. 387). DÜSTERBEHN.

Gley und **Richaud**, *Über die Sterilisierung von gelatinösem Serum.* Im Anschluſs an frühere Mitteilungen (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 193. 199; C. **1903**. II. 892. 895) haben Vff. durch Verss. festgestellt, daſs nicht allein die Gelatine, selbst die Calcium enthaltende, gewöhnlich keine koagulierende Eigenschaft besitzt, sondern sogar die Koagulation von Blut verzögern und verhindern kann, sofern sie Albumosen (Gelatosen) in verschiedenen Mengen enthält. Für die Sterilisation der Serumgelatine eignen sich nicht alle Verff. Vff. haben nach verschiedenen Methoden diese Sterilisation vorgenommen, und zwar mit CaO-haltiger und davon befreiter Gelatine, immer zeigte sich ein ungünstiger Einfluſs auf das Koagulationsvermögen. Bei dem unter Druck längere Zeit erhitzten Gelatineserum beobachtet man oft zahlreiche suspendierte Partikelchen, die sich bei dem im strömenden Dampf von 100° erhitzten Präparate nicht zeigen. Vff. geben folgende Vorschrift für das gelatinierende Serum: Man löst 50 g weiſse Gelatine (bester Qualität, aber nicht entkalkt) und 8 g reines NaCl in 1 l destilliertem W. auf dem Wasserbade in einem mit Watte verschlossenen sterilen Kolben und erhitzt die Lsg. $^1/_4$ Stde. lang auf 120°. Man filtriert, verteilt die M. in Mengen von 250 g auf sterilisierte kleinere Kolben und erhitzt wieder 10 Min. bei 120° im Autoklaven. Über die Wattebäusche der Kolben werden dann Gummikappen gezogen; so erhalten sich die Präparate unbegrenzt lange steril. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 185—88. 15/2. [3/2.*] Pharm. Ges.)
PROSKAUER.

C. Gessard, *Über das Pigment der Nebennieren.* Das bei Luftabschluſs farblose Chromogen der Nebennieren ist das uns nur in gefärbtem Zustande bekannte Einwirkungsprod. der Tyrosinase auf das Tyrosin. Es nimmt sein gewöhnliches Aussehen an, wenn ihm der freie Zutritt der Luft erleichtert und es von den Substanzen befreit wird, welche es in der Drüse begleiten und ihm den Sauerstoff streitig machen. Unsere Kenntnis von der Rolle des Tyrosins bei der B. des melanotischen Pigments (C. r. d. l. Acad. des sciences **136**. 1066; C. **1903**. II. 128) erfährt eine Erweiterung durch die Feststellung, daſs eine der Umwandlungen des Tyrosins im Organismus ihren Sitz in den Nebennieren hat. Zum Schluſs weist Vf. darauf hin, daſs das Adrenalin die gleichen Farbenrkk. gibt, wie der Saft der Nebennieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 586—88. [29/2*.].) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Alkoholische Gärung im Tierorganismus und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Tiergeweben.* I. Teil. Unter Mitwirkung von **F. Černý**, **Joh. Jelinek**, **Eugen Šimaček** und **Eugen Vítek** (vgl. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **27**. 633—62; C. **1903**. II. 797 u. S. 48). Die gärungserregende, der BUCHNERschen analoge Zymase kommt in den folgenden Pflanzenorganen, und zwar nicht bloſs nach stattgehabter anaerober Atmung, sondern auch bei normal atmenden Pflanzen vor: in der Zuckerrübenwurzel, in den Knollen der Kartoffel, in Erbsensamen, in Keimlingen von Erbsensamen (Pisum sativum), in den Pflänzchen von Pisum sativum von 20 Tagen Entw. und in den Keimlingen der Gerste. Zur Isolierung des Enzyms wird das frische Pflanzenmaterial, welches keinerlei Zersetzung durch Fäulnis aufweisen darf, zerrieben oder zerquetscht und der Saft aus der erhaltenen Masse bei einem Drucke von 300 Atmosphären ausgepreſst. Durch Versetzen des Preſssaftes mit einem Gemisch aus A. und Ä. wird ein an Eiweiſsstoffen reicher Nd. erhalten, der mit Ä. gewaschen, mit Hilfe der Pumpe abfiltriert und schnell im Vakuumtrockenapp. bei 25—30° getrocknet wird. Die ganze Operation muſs schnell ausgeführt werden, da längere Berührung mit A. und Ä. die Wirksamkeit des Enzyms stark abschwächt. Das erhaltene Präparat ruft in Glucose- und Fruktoselsgg. bei 30° sofort lebhafte Gärung hervor. Das Verhältnis von CO_2 zu A., welches auf Grund der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$ 100 : 104,5 sein müſste, ist in gewisser Weise abhängig von der Provenienz des Enzyms und

schwankt von 100:97,7 bis 100:123,5. Auch in den tierischen Organen findet sich ein der Zymase analoges Enzym weit verbreitet: es wurde nachgewiesen im Hundeherzen, in Hundeleber, im Schweinshirn, im Schweinepankreas, in den Muskeln vom Rind, im Rinder- und Schweineblut. Bezüglich der Anordnung der Versuchsapparate und des Nachweises und Best. der CO_2 und des A. mufs auf das Original verwiesen werden. Erwähnt sei nur, dafs die Organe nach vorherigem Sterilisieren mit 0,5%iger $HgCl_2$-Lsg. in die sterilisierten Zuckerlsgg. gebracht wurden, und während des Gärungsverlaufes ein H_2-Strom durch den App. geleitet wurde. Die alkoh. Gärung findet bei Abwesenheit aerober und anaerober Bakterien statt. Das Enzym kann aus dem Preſssaft der Organe in der oben erwähnten Weise isoliert werden; während des Auspressens darf die Temperatur nicht unter +1° sinken. Die bei 250—300 Atmosphären Druck gewonnenen Säfte enthalten das wirksamste Enzym. Die aus der Einwirkung der Organe auf Zuckerlsgg. gewonnenen Mengen CO_2 und A. stehen abhängig von der Art der Organe im Verhältnis von 100:51,9 bis 100:171,2. Die Gärung ist bei einer Temperatur von 37° nach 12 Stdn. wahrnehmbar, erreicht bis zum Ende des dritten Tages ihr Maximum und hört nach 7 Tagen gewöhnlich fast völlig auf. (PFLÜGERs Arch. **101**. 311—39. 22/2. Prag. Physiol. Versuchsstation der k. k. böhm. techn. Hochschule.) KRÜGER.

Chr. Bohr, K. Hasselbalch und **A. Krogh**, *Über den Einfluſs der Kohlensäurespannung auf die Sauerstoffaufnahme im Blute.* Um die Abhängigkeit der O_2-Aufnahme des Blutes von der CO_2-Spannung festzustellen, wurden Verss. an Hundeblut bei 38° in der Weise ausgeführt, dafs bei gleichbleibendem O_2-Drucke und variierenden CO_2-Spannungen die absorbierten Mengen an Sauerstoff in ccm gemessen wurden. So wurden nacheinander die O_2-Spannungen von 5—150 mm untersucht und bei jeder O_2-Spannung die CO_2-Spannungen von 3—270 mm variiert. Es ergab sich, dafs bei hohen O_2-Spannungen (150 mm) die O_2-Aufnahme innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist von der CO_2-Spannung, bei niederen O_2-Spannungen dagegen die O_2-Aufnahme mit Zunahme der CO_2-Spannung sinkt. Setzt man die bei 150 mm O_2-Spannung und 5 mm CO_2-Spannung aufgenommene Menge O_2 mit 100 an, so werden bei derselben O_2-Spannung, aber auf 80 mm erhöhter CO_2-Spannung noch 99,5% O_2 aufgenommen. Bei einer Sauerstoffspannung von nur 5 mm dagegen sinkt mit Zunahme der CO_2-Spannung von 5 auf 80 mm die O_2-Aufnahme von 12 auf 1,4%. Umgekehrt zeigt sich, dafs die O_2-Spannung auf die CO_2-Aufnahme, wenn überhaupt, nur einen sehr geringen Einfluſs hat. In Übereinstimmung hiermit ist die CO_2-Absorption im kristallisierten Hämoglobin von der gleichzeitigen Ggw. von O_2 gänzlich unabhängig. Zur Erklärung wird angegeben, dafs die CO_2 nicht mit dem O_2-bindenden Eisenkern des Hämoglobins, sondern mit dem Globin in Verb. tritt. Die Wirkung der CO_2 auf die O_2-Aufnahme ist daher wahrscheinlich dadurch zu erklären, dafs die Bindung der Eisenkerns an das Globin sich durch die CO_2-Absorption ändert und die von dieser Bindung abhängige Sauerstoffaufnahme beeinfluſst wird. (Centr.-Bl. f. Physiol. **17**. 661—64. 30/1. [20/1.].) KRÜGER.

L. Lewin, *Über die Entstehung von Vergiftungen, insbesondere der Phosphorvergiftung.* Vf. bespricht die Entstehung von Vergiftungen, sowie die Aufnahme, Ausscheidung und Anhäufung von Giften im allgemeinen, ferner das Zustandekommen und die Symptome der Phosphorvergiftung im besonderen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 67—79. [4/2*.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles Richet, *Über die Einwirkung der Strahlen des phosphoreszierenden Schwefelcalciums auf die Milchsäuregärung.* Um die Wirkung der vom phosphoreszierenden Schwefelcalcium ausgehenden Strahlen auf die Milchsäuregärung studieren zu können, hat Vf. dünne Glasröhren mit Watte, in der phosphoreszierendes Schwefelcalcium fein verteilt war, gefüllt, dieselben in noch nicht koagulierte Milch gehängt und die Acidität der letzteren in bestimmten Zwischenräumen festgestellt. Es ergab sich, daſs zu Beginn der Gärung die Acidität in der dem phosphoreszierenden Schwefelcalcium ausgesetzten Milch etwas rascher zunimmt, als in der schwefelcalciumfreien Milch, daſs aber nach 6—8stündiger Gärung die Acidität in der letzteren Milch bedeutend rascher zunimmt, als in der dem Schwefelcalcium ausgesetzten. Eine Erklärung für diese Erscheinungen kann Vf. vorerst noch nicht geben. Dem sehr schwachen Licht des Schwefelcalciums ist die erwähnte Wirkung wahrscheinlich nicht zuzuschreiben. Vielleicht handelt es sich hier um die Wirkung von n-Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 588—90. [29/2*.].) DÜSTERBEHN.

Henri Desmots, *Darstellung von Acetylmethylcarbinol durch die Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus.* Nach GRIMBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 706; C. **1901**. I. 878) bildet sich bei der Einw. des Bacillus tartricus auf Kohlehydrate u. a. Acetylmethylcarbinol. Wie Vf. gefunden hat, greifen auch die Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus, so Bacillus mesentericus vulgatus, flavus, fuscus, niger und ruber, in Nährlsgg., welche 2% Pepton und Calciumcarbonat enthalten, Glycerin, Mannit, Glucose, Saccharose, Dextrin, Inulin, Stärkekleister und Kartoffeln langsam unter B. von Baldriansäure, Essigsäure, etwas A. und Acetylmethylcarbinol an. Die Menge des letzteren in den ersten 100 ccm Destillat entsprach 0,25 bis 1 g des betreffenden Osazons. Bei ein und demselben Gärvers. nimmt die Menge des entstehenden Acetylmethylcarbinols nach Erreichung eines Maximums wieder ab, gerade als ob dieser Körper nachher wieder zerstört würde. — Vf. hat ferner beobachtet, daſs das Acetylmethylcarbinol schwach linksdrehend ist, und daſs dieses Carbinol ebenfalls ein Einwirkungsprod. des Bacillus subtilis und Tyrothrix tenuis ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 581—83. [29/2*.].) DÜSTERBEHN.

H. C. White, *Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des sogenannten „mad-stone“.* Dem „mad-stone“ wird in den Südstaaten Amerikas Heilkraft gegen den Biſs giftiger Schlangen und tollwütiger Tiere zugeschrieben; es soll das Gift aus der Wunde völlig aufsaugen. Nach dem allgemein herrschenden Glauben findet sich der „mad-stone“ im Schlund von männlichem Rotwild als schwammige M. mitunter vor. Nach der Analyse des Vfs. besteht die M. hauptsächlich aus Tricalciumphosphat; sie absorbiert das 5-fache ihres Gewichtes an W. und das 2—3-fache an Blut und anderen ähnlichen Körperfll. Antitoxische Wirkungen besitzt sie nicht. (Chem. News **88**. 180.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Letts, R. F. Blake und **J. S. Totton**, *Über die Reduktion von Nitraten im Kanalwasser.* Nach der Behandlung von Abww. in sog. Kontakt- oder Bakterienbetten findet man in den gereinigten Abflüssen Nitrate vor; LETTS und BLAKE haben gezeigt, daſs ein Teil der in den Abww. vorhandenen N-Verbb. unter Entw.

von freiem N zerlegt wird. Gayon und Dupetit, Tacke, Adeney u. A. wollen eine Zers. der Nitrate selbst beobachtet haben, wenn sie in Berührung mit Kanalw., mit sich entwickelndem N oder seiner Oxyde und CO_2 gebracht wurden. Vff. haben das Verhalten von KNO_3 in den Ausläufen der Faulbecken (Septic Tank), die Ursache der Nitratzers. bei Berührung mit faulenden Fll. und einige der Mikroben, welche die Nitrate unter Entw. von N oder B. von N-Oxyden reduzieren, studiert. Sie fanden, daſs sich bei der Zers. der Abww. aus dem zugefügten KNO_3 nicht nur freier N bildete, sondern auch Stickoxyd und N_2O_3 in geringer Menge. Dabei spielte sich eine Oxydation ab, die sich durch das Entstehen von CO_2 verriet. Die Nitratzers. geht sehr schnell vonstatten. Bei Verss., in denen die faulenden Fll. gelüftet wurden, ergab sich kein CH_4, aber eine beträchtliche Menge von CO_2; ohne Lüftung war CH_4 entstanden, aber weniger CO_2. In beiden Fällen war die Menge des freigewordenen N gleich groſs. — Die mittels Filtrierens durch bakteriendichte Filter bakterienfrei gemachte Faulfl. hatte die Fähigkeit, Nitrate zu zersetzen, eingebüſst; es handelt sich also bei der Nitratreduktion nicht um die Einw. von Enzymen, sondern um den Lebensprozeſs von Mikroben. Zu diesen gehören nach den geschilderten Verss. u. a. die Colibakterien, aber nicht Bac. lactis aërogenes. (Chem. News **88**. 182—83.) Proskauer.

J. Dugast, *Zusammensetzung und besondere Eigenschaften der algerischen Olivenöle.* 14 Originalöle hatten D^{15}. 0,9145—0,9169. Der F. hängt vom Gehalt an freier S. ab. Gesunde Proben erstarren meist zwischen — 2 und + 4°, die Fettsäuren zwischen 21 und 27°. Die kritische Temperatur der Löslichkeit in absolutem A. war 55—73°. Die Löslichkeit in A. wächst mit dem Gehalt an nicht gesättigten Fettsäuren und betrug 31,7—122,7%. Die Konsistenz der Öle ging von leichtfl. bis zur sirupösen Beschaffenheit. Der Gehalt an flüchtigen SS. betrug als Ölsäure berechnet 0,18—1,69%. Die Hehnerzahl lag dicht um 95,5, die Jodzahl nimmt in belichteten oder auf 60° erhitzten Proben sehr merklich ab, innerhalb eines Jahres von 89,90 auf 73,30. Die kalt gepreſsten Öle haben daher höhere Jodzahlen als die h. gepreſsten. Frische Öle haben Jodzahlen von 79—89,9, ältere erheblich niedriger. Den Farbenrkk. mißt Vf. keine sonderliche Bedeutung bei, da sie zu sehr von der Gewinnungsweise und dem Reinigungsgrade des Öls abhängig sind. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 25—30. Jan. 56—64. Febr. Algier. Agronom. u. önolog. Station.) Woy.

M. Henseval und **M. Deny**, *Studie über die Eigenschaften des Olivenöls, das zur Herstellung von geräucherten Sprottkonserven gedient hat.* Sprott wurde in Büchsen eingemacht mit Olivenöl der Marke „Muratorio“ u. eine halbe Stunde bei

	D.	Maumené-Zahl °	Refrakt.-Zahl bei 25°	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnersche Zahl	Reichert'sche Zahl	Unverseifbares	Acetylzahl	Glycerin	F. °	E °
Ia.	0,917 36	47,3	62,6	5,7	194,9	84,9	95,8	0,86	0,95	7,1	10,5	—	—
Ib.	—	—	—	200,0	210,57	87,68	—	—	—	10,75	—	26,7	21,2
IIa.	0,918 6	59,9	65,4	6,8	195,2	97,2	94,67	2,00	0,79	7,08	10,7	—	—
IIb.	—	—	—	201,12	212,24	99,42	—	—	—	10,5	—	27,08	22,55
IIIa.	0,927 4	96,5	76,5	6,885	194,5	142,0–122,5	95,10	1,4	1,36	8,8	10,48	—	—
IIIb.	—	—	—	196,3	200,8	147,6	—	—	—	8,4	—	25,4	27,9

110° steriliniert. Nach einem Jahre wurde das in den Büchsen befindliche Öl untersucht, wobei Öle wie Fettsäuren immer nur im Vakuum bei niedriger Temperatur getrocknet wurden, um Oxydationen zu vermeiden. Diese treten besonders bei den Fettsäuren ein, so daſs man meist vorziehen wird, die Jodzahlen der Öle zu bestimmen, da diese weniger veränderlich sind als ihre Fettsäuren. Die gefundenen Konstanten von I., ursprünglichem Olivenöl (a) und seinen Fettsäuren (b), II. dem zur Konservierung benutzten Olivenöl (a) u. Fettsäuren (b) u. III. dem *Sprottenöl* (a) und Fettsäuren (b), sind in obiger Tabelle wiedergegeben.

Darnach waren beim Olivenöl diejenigen Konstanten (MAUMENÉ-Test, Refraktionszahl, Jodzahlen des Öles und der Fettsäuren) gestiegen, die beim Sprottenöl sehr hoch sind, d. h. das Sprottenöl hatte sich mit dem Olivenöl vermischt und so die Eigenschaften des letzteren verändert. Diese Erklärung wird noch bestätigt durch die rötlichbraune Färbung des zur Konservierung benutzten Olivenöles mit HNO_3, eine Färbung, wie sie ähnlich das reine Sprottenöl zeigt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11. 44—46. März.) ROTH-Breslau.

Lucien Daniel und **Ch. Laurent**, *Über den Einfluſs des Pfropfens des Weinstocks.* Vff. haben den Einfluſs des Pfropfens auf die anatomische Struktur der Pfropflinge und die Zus. der Weine derselben studiert und folgendes festgestellt. Der anatomische und morphologische Bau erfährt unter dem Einfluſs des Pfropfens ganz spezifische Veränderungen. Der *Wein der gepfropften Weinstöcke* unterscheidet sich merklich von demjenigen des nicht gepfropften Stockes, und die Schwankungen der verschiedenen Bestandteile des Weines hängen von der Natur der Arten ab. Die Änderungen in den Bestandteilen des Weines ein und desselben gepfropften Weinstockes vollziehen sich nicht notwendigerweise nach der gleichen Richtung. Man kann daher nicht einen einzelnen Bestandteil, z. B. den A., als Kriterium der erreichten Verbesserung herausgreifen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 532—34. [22/2*.].) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. A. König, *Über die künstliche Darstellung von Kristallen des Mohawkits, des Domeykits, des Argentodomeykits, des Stibiodomeykits, des Keweenawits und anderer Arsenide.* Die früher beschriebenen Mineralien (C. **1901**. I. 196; **1903**. I. 596) wurden in folgender Weise künstlich darzustellen gesucht: Ein 25 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr wird in horizontaler Lage gehalten; dasselbe ist am geschlossenen Ende etwa 7 cm lang mit Asbestpapier umwickelt, in welch letzterem Ausschnitte die Beobachtung der sich im Inneren abspielenden Vorgänge gestatten. Um das Papier ist Platindraht in 2 mm weiten Windungen gewickelt; derselbe steht durch einen Platinstab mit einem Leitungsdraht in fester Verbindung, während ein anderer Platinstab beweglich aufliegt, so daſs die Heizfläche beliebig verändert werden kann. Das offene Ende des Rohrs ist durch einen Gummistöpsel verschlossen, durch den ein Glasrohr entweder in Quecksilber führt oder mit einer Luftpumpe in Verbindung steht. In das Rohr werden 5—10 g gereinigtes As gefüllt, dann wird ein Asbestpfropfen aufgesetzt, hierauf folgt das Metall (Cu) in groben Spänen oder Stücken, schlieſslich wieder ein Asbestpfropfen. Verss.: Wird Cu eingelegt und die Hitze so reguliert, daſs reichlich As verdampft, und das Cu etwa 500° erreicht, so wachsen sehr rasch hexagonale Blättchen aus dem Kupfer heraus, von denen oft eins durch einen feinen Stiel am anderen hängt, das Cu bleibt dabei blank. Die Blättchen sind Domeykit, der also entsteht, indem ein Kristall den anderen vorschiebt, oder indem die Kupferionen durch einen fertigen

Kristall hindurch wandern u. an dessen Ende einen neuen bilden. Reguliert man die Hitze so, daſs sich nur wenig As verflüchtigt, und daſs der Cu-Span gerade unter der dunklen Rotglutgrenze steht, so entwickeln sich Domeykite in sehr dünnen Blättchen oder skelettartig u. sitzen bürstenförmig auf dem Kupfer. Durch zu starke Erhitzung werden natürlich die gebildeten Kristalle geschmolzen. — Eine Legierung vom Mohawkittypus (74 Cu, 21 Ni, 5 Co), in Form von Feilspänen angewendet, lieferte eine Kruste von dicken Tafeln mit Pyramiden, unter der sich eine lose, hellgraue, glänzende, kristallinische M. ausgeschieden hatte. Jene hatte (Cu, Ni, Co) : As = 2,655 : 1, diese gleich 1,88, bez. 2 : 1. Letztere war also Keweenawit. Stücke derselben Legierung bedeckten sich nach 27-stünd. geringer Erhitzung mit einer feinkörnigen, 1 mm dicken Kruste, auf der rechtwinklig sechsseitige Blättchen mit kurzem Stiele saſsen, welche aus Mohawkit bestanden. Hiernach verbinden sich die drei Elemente nicht mit dem As im Verhältnis der Legierung, sondern das Cu springt vor. Zusammen den As-Dämpfen ausgesetzt, streben die drei Metalle nach der Bindung 2 : 1, das Cu allein nach der 3 : 1. Ni und Co können das Cu isomorph vertreten. — Auf Ni, Co u. Fe wachsen keine Kristalle. — Aus einer Stange von 1 Cu : 1 Ag wuchsen bei starkem Strom Tafeln von *Argentodomeykit* [(Cu, Ag) : As = 3 : 1], bei schwächer werdendem Strom nach Domeykit pseudomorphe Kristalle von *Argentoalgodonit* [(Cu, Ag) : As = 6 : 1). — Verss. mit der Legierung Cu_2Sb zeigten, daſs Sb das As im Domeykitmolekül in wechselnder Menge isomorph vertreten kann (*Stibiodomeykit*). Zn verhielt sich dem As gegenüber wie Ni, normale Bindung 2 : 1, nicht 3 : 1. — Probierblei lieferte *Whitneyit* (Pb : As = 9,27 : 1). — Die kristallographische Unters. Wrights ergab für den dargestellten Domeykit, Argentodomeykit und Mohawkit das hexagonale System, und zwar dessen holoedrische Abteilung. (Z. f. Kristall. **38**. 529—54.)

Etzold.

Julius Donau, *Über die Bildung von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom.* Während Tissandier (C. r. d. l'Acad. des sciences **74**. 531) bei Einw. von CO_2 auf rotglühendes Eisen (900°) Eisenoxydul beobachtete, hat Vf. bei einer Temperatur von 1100—1200° glatt *Eisenoxyduloxyd* in einer Form erhalten, die in Bezug auf Aussehen, Härte, Dichte u. magnetisches Verhalten mit dem natürlichen *Magneteisenstein* identisch zu sein scheint. Der Feuchtigkeitsgrad der CO_2 hat auf die oben erwähnten Eigenschaften keinerlei Einfluſs, wohl aber wirkt ein geringer Feuchtigkeitsgehalt günstig auf die Kristallbildung ein. Die Verss. wurden nach Art der Tissandierschen ausgeführt, und zwar geschah die Erhitzung teils in einem Fletcherofen bei 1100—1200°, teils im elektrischen Röhrenofen von Heraeus bei 1150—1180°. Chemische Zus., sowie Unveränderlichkeit der Substanz bei weiterem Glühen im CO_2-Strom beweisen, daſs das Endprod. der Einw. von CO_2 auf Eisen bei 1200° Eisenoxyduloxyd ist. (Monatshefte f. Chemie **25**. 181—87. 29/2. 1904. [3/12.* 1903.] Graz. Lab. für allgem. Chemie der Techn. Hochschule.)

Volland.

J. D. Irving, *Wolframit in den Black-Hills, Süd-Dakota.* Der dichte, schwarze, körnig derbe, von Baryt, Scheelit, Quarz, Stibnit begleitete Wolframit besteht aus:

SiO_2	WO_3	FeO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	SrO	BaO	$K_2O + Na_2O + Li_2O$
12,87	61,50	3,85	0,52	9,18	8,21	0,93	0,02	0,04	0,08

H_2O bei 105°	H_2O über 105°	As_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	SO_3	Summe
0,20	0,87	1,25	0,12	Sp.	Sp.	99,61.

(Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **31**. 683—95; Z. f. Kristall. **38**. 688—89. Ref. Eakle.)

Etzold.

F. W. Clarke u. **G. Steiger**, *Die Einwirkung von Chlorammonium auf Säuren.* Vff. prüften in der C. **1902**. I. 679 angegebenen Weise verschiedene Mineralien. Olivin erwies sich durch Chlorammonium praktisch unangreifbar, Xanthophyllit erlitt nur schwache Zers., Orthoklas, Oligoklas und Albit wurden gleichfalls nur schwach angegriffen. Beim Sodalith war die Veränderung gering, ein bestimmtes Ammoniumderivat scheint nicht zu entstehen, ein Natriumchloridmolekül nicht in ihm zu existieren. Cancrinit liefert bei der Behandlung einen Zeolith von ungefähr der Formel $RAlSiO_4 \cdot H_2O$, das Ammoniumderivat gleicht dem des Thomsonits. Eläolith wird nur schwach angegriffen. Datolith wird vollständig zersetzt, nahezu alle Basen und Borsäure werden ersetzt. Apophyllit wird stark angegriffen, es ist aber ungewifs, ob eine bestimmte Ammoniumverb. entsteht. Im Wollastonit findet eine bedeutende Zers. statt; dieselbe beweist, dafs die Rk. nicht vom Hydroxyl abhängig ist, denn Wollastonit ist wasserfrei. Pollucit und Laumontit verhalten sich ungefähr wie die anderen Zeolithe und werden nur teilweise in eine Ammoniumverb. übergeführt. (U. S. Geological Survey, Bull. Nr. **207**; Z. f. Kristall. **38**. 695—97. Ref. EAKLE.) ETZOLD

S. Stefanović, *Auripigment von Allchar in Makedonien.* An den aus Ton präparierten Kristallen wurde das monokline System (0,5962 : 1 : 0,6650, a c = 90° 41′) konstatiert. D^{21}. 3,49. Ein quantitativer Vers. ergab 38,96%. Der *Dimorphin*, den SCACCHI von demselben Fundort beschreibt, ist nichts anderes als Auripigment. (Z. f. Kristall. **39**. 14—18.) ETZOLD.

H. Warth, *Über Gibbsit (Hydrargillit) von den Palni-Hills im südlichen Indien.* Das Mineral bildet eine 1 Fufs mächtige Lage zwischen dem Erdboden und dem unterlagernden Gestein. Es ist vollkommen amorph, erscheint in halbzolldicken Platten, hängt an der Zunge, ist fast weifs, hat D. 2,42, ritzt nach dem Glühen Quarz und hat dann D. 3,68. In H_2SO_4 oder NaOH ist es ll., weniger in h. HCl. Die Analyse ergab:

H_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	MgO	SiO_2	TiO_2	Summe
33,74	62,80	0,44	0,20	0,03	2,78	0,04	100,03.

(Min. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London **13**. 172—73; Z. f. Kristall. **39**. 97. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

J. C. Branner, *Die Zink- und Bleilagerstätten von North-Arkansas. Sphalerit* von der Grube Yankee Boy hatte Zus. 1., *Smithsonit* der Grube Morning Star 2., *Turkei-Fat*, die auf letzterer Grube reichlich vorkommende gelbe Smithsonitvarietät, 3.

	Zn	S	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	Summe
1.	65,88	31,77	0,10	0,62	0,14	98,51

	ZnO	CO_2	H_2O	SiO_2	MgO	CaO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CdO	Summe
2.	64,31	34,93	0,58	0,10	0,03	0,90	0,12	Sp.	100,97
3.	63,84	34,60	1,09	0,25	0,07	0,70	0,42	0,90	101,87.

(Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **31**. 572—603; Z. f. Kristall. **38**. 688. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

A. K. Coomára-Swámy, *Über die kristallinischen Kalke von Ceylon.* Schieferige kristallinische Kalkschichten wechsellagern innig gemengt mit intrusiven granulitischen Gesteinen, sind metamorphosiert u. führen, körnig geworden, Diopsid, Olivin (Forsterit) (1.), Glimmer (braunen Phlogopit), Spinell, Apatit, Amphibol (*Tremolit*) (2.), Skapolith, Pyrit, Magnetit, *Klinohumit* (3.), Graphit, Titanit, Orthoklas, Turmalin,

Serendibit (4.), Rutil u. Zoisit. Der Serendibit ist neu, bläulichgrün, wurde in den Mondsteinschürfen bei Gangapitiya gefunden u. bildet Bänder mit Diopsid, grünem Spinell, Skapolith und Plagioklas am Kontakt zwischen Kalk u. kieselsäurereichem Granulit. Meist ist er mit Diopsid verwachsen, selten bildet er trikline (monokline?) Kristalle. Er ist stark pleochroitisch, schwach doppelbrechend, hat keine Spaltbarkeit, Härte 7 und D. 3,42. Analyse von PRIOR, danach $10(Mg, Ca, Fe)O \cdot 5Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot B_2O_3$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O
1.	42,55	0,23	—	2,36	1,43	51,97	—
2.	47,04	13,76[1])	—	—	13,39	21,26	—
3.	37,52	—	9,00[2])	—	—	49,75	—
4.	25,33	34,96	—	4,17	14,56	14,91	0,22

	Na_2O	C	F	P_2O_5	B_2O_3	Glühverl., bez. H_2O	Summe
1.	—	—	—	—	—	1,68	100,22
2.	4,01	0,30	—	—	—	0,60	100,36
3.	1,44	—	1,02	—	—	1,50	100,23
4.	0,51[3])	—	Sp.	0,48	4,17[4])	0,69	100,00.

[1]) mit Spuren von Fe_2O_3. [2]) mit Spuren von Al_2O_3. [3]) mit Li_2O. [4]) a. d. Diff.

(Quart. Journ. Geol. Soc. **58**. 399—424; Z. f. Kristall. **39**. 82—84. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

William H. Sodeau, *Die Bestimmung unverbrannter Bestandteile in Rauchgasen mit Hilfe des abgeänderten Orsat-Apparates.* Bei der üblichen Gasanalyse mit dem Orsatapp. wird zuerst CO_2 absorbiert. Dann mufs aber zur Best. des CO vorerst Sauerstoff durch Phosphor oder Pyrogallollsg. fortgeschafft werden, welche Absorption in der Kälte nur langsam vor sich geht. Auf Wasserstoff wird meist überhaupt keine Rücksicht genommen. Vf. hält aber gerade dessen Best. für sehr wichtig, da er bei starker Inanspruchnahme der Kessel oft in recht erheblichen Mengen unverbrannte Gas in den Rauchgasen feststellen konnte. Er schaltet deshalb das CO-Absorptionsgefäfs aus dem Orsat aus und ersetzt es durch eine Verbrennungspipette. Diese wird aus einer gewöhnlichen HEMPELschen Pipette in der Weise hergestellt, indem man unten in sie durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen 2 durch eine Platinspirale verbundene Elektroden einführt. In der in gewöhnlicher Weise entnommenen Rauchgasprobe bestimmt man CO_2, drückt dann den Gasrest in diese neue Verbrennungspipette, in welcher man die Platinspirale zur Weifsglut bringt, und führt das Gas nunmehr wieder nach etwa einer Minute in das Mefsgefäfs zurück. Da sich CO mit der Hälfte seines Vol. O zu dem ihm gleichen Vol. CO_2 verbunden hat, so wird von der Gesamtkontraktion die Hälfte des ermittelten CO abgezogen. $^2/_3$ der so korrigierten Kontraktion kommt auf Rechnung des vorhandenen Wasserstoffs. Die bei der Verbrennung in der Pipette gebildete CO_2 wird wiederum in alter Weise bestimmt. Tritt z. B. bei der Verbrennung eine Kontraktion von 2,3 ccm ein, und wird der CO_2-Gehalt nach der Verbrennung zu 1,6 ccm ermittelt, so ist $^2/_3 \left(2{,}3 - \frac{1{,}6}{2}\right) = 1{,}0$ der % Gehalt an H. Sollten Spuren von KW-stoffen vorhanden sein, so kommen diese allerdings teils als CO, teils als H in Anrechnung. Bei der alten Kupferchlorürmethode würde sich dieser Fehler aber noch stärker bemerkbar machen. Will man schliefslich auch den Sauerstoff noch direkt bestimmen,

so absorbiert man O aus dem Gasrest und addiert die bei Verbrennung der verbrennbaren Gase verbrauchte O-Menge hinzu. Bei Vf.s Arbeitsweise tritt also an Stelle der CO-Best. eine doppelte CO_2-Best. und eine Verbrennung ein. Bei Verbrennung Walliser Kohlen in Schiffskesseln hat Vf. in den Rauchgasen bis 0,65% H gefunden, bei Verbrennung von Texas-Petroleum bis 1,2% H. (Chem. News **89**. 61—63. 5/2. Newcastle-on-Tyne. ELSWICK Works und WALKER SHIPYARD.) WOY.

F. Haber und **H. Schwenke**, *Elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases.* Die chemischen und physikalisch-chemischen Methoden der Glasprüfung werden diskutiert und der Mechanismus der Rk. zwischen Glas u. W. besprochen. Die Lösungsgeschwindigkeit des Glases hängt von der Geschwindigkeit des Hydratationsvorganges, nicht von dem der Diffusion ab (wie bei As_2O_3). Daher steigt die Lösungsgeschwindigkeit enorm mit der Temperatur.

Zur technischen Prüfung von fertigen Glasflaschen (Wein- und Bierflaschen) kommt eine Reihe von gut ausgearbeiteten Unters.-Methoden, auch Schnellmethoden nicht in Betracht. Die Vff. arbeiten eine neue elektrochemische Methode aus. Die Flaschen werden nach gutem Ausspülen mit Leitvermögens-W. gefüllt und 5 Stdn. auf 80° erwärmt. Durch die Öffnung werden zwei kleine, in gutes Glas eingeschmolzene Tauchelektroden aus blankem Pt eingeführt, das W. durch einen dauernden Strom von CO_2-freier Luft gereinigt. Das Leitvermögen des W. wird stündlich mittels Gleichstrom gemessen: die zu 30, 20 und 10 Volt Spannung gehörige Stromstärke wird mit einem genauen Ampèremeter bestimmt und der Widerstand graphisch berechnet. Es ergibt sich, daſs das Leitvermögen des W. nach Abzug seines Anfangsleitvermögens dividiert durch die Dauer der Einwirkung, die Lösungsgeschwindigkeit des Glases, eine für jedes Glas genügend konstante, charakteristische Gröſse ist. Einige der untersuchten Gläser (braune und grüne Weinflaschen) sind fast so wenig angreifbar wie Jenaglas. Die Rührgeschwindigkeit übt auf die Lösungsgeschwindigkeit keinen Einfluſs aus. Erneuern des Wassers verringert die Lösungsgeschwindigkeit erheblich. Zwischen dem autokatalytischen Charakter der Rk. und ihrem der Zeit proportionalen Fortgang besteht ein scheinbarer Widerspruch. Wahrscheinlich löst sich anfangs Alkali und dann längere Zeit langsam Kieselsäure. Daſs nicht nur Alkali in Lsg. geht, folgt aus dem Verhältnis zwischen gelöster Menge und dem Zuwachs der Leitfähigkeit. (Z. f. Elektrochemie **10**. 143 bis 156. 26/2. [25/1.] Karlsruhe. Chem. Techn. Inst. Technische Hochschule.)
W. A. ROTH-Berlin.

Carl Arnold und **Curt Mentzel**, *Die Bestimmung des freien Jods in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten.* (Vgl. S. 317.) Die Best. des freien Jods im Jodvasogen kann nach Vorschlag von C. BEDALL in der Weise vereinfacht werden, daſs man das Chlf. durch Ä ersetzt und den A. und das KJ ganz wegläſst. Man mischt eine 2,5 ccm entsprechende Menge Jodvasogen mit 5 g Ä., setzt 10 ccm W. und 5 ccm Jodzinkstärkelsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-n Thiosulfatlsg. (Apoth.-Ztg. **19**. 132. 27/2. Hannover. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

L. Garnier, *Natriumhypobromit in statu nascendi macht nicht allen Stickstoff aus Harnstoff frei.* LE COMTE (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 471; C. **1903**. I. 1443) war es gelungen, bei Verwendung von nascierendem Natriumhypobromit Harnstoff unter Entw. des ganzen N zu zers., was teilweise den Erfahrungen des Vfs. widerspricht (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 53; C. **1903**. II. 502). Deshalb prüfte derselbe die Angaben LE COMTEs nach u. fand, unter Kontrolle der neuen titrimetrischen Methode von KJELDAHL-DENIGÈS (J. Pharm. Chim. [6] **17**. 497), für die angewandten Harnstofflsgg. seine früheren Angaben im allgemeinen wieder bestätigt. Das Vorgehen LE COMTEs bedeutet einen Fortschritt; aber es existiert bis jetzt noch kein Mittel,

den N des Harnstoffs durch Hypobromit allein, selbst durch nascierendes, völlig in Freiheit zu setzen. Unter gewissen Bedingungen hinsichtlich des Mengenverhältnisses des Reagens zum Harnstoff kann der Zusatz von Glucose zu einem günstigen Ergebnis führen. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 137—39. 1/2. Nancy.) PROSKAUER.

G. Guérin, *Über ein Unterscheidungsmerkmal der Kobalt- und Nickelsalze.* 1. In den Lsgg. der Kobaltsalze, gefällt durch überschüssiges KOH, dann mit so viel einer Lsg. von 2% Jod in KJ versetzt, daſs die überstehende Fl. gelb gefärbt ist, verwandelt sich das Co in einigen Augenblicken in das schwarze Sesquioxydhydrat. Die l. Nickelsalze liefern unter gleichen Bedingungen einen Nd. des hellgrünen Hydroxyds. — 2. Wenn man überschüssiges KOH, dann die oben angegebene Jodlsg. zu den Ndd., welche in Co- u. Ni-Lsgg. durch Ferrocyanide, Carbonate u. Alkaliphosphate erzeugt sind, zusetzt, so erhält man ebenfalls schwarze Fällungen bei den Co-Salzen u. hellgrüne beim Nickel. — 3. Die Ferricyanide von Co u. Ni verhalten sich davon verschieden. Fügt man nur KOH im Überschuſs hinzu, so werden sie schwarz, indem sich sowohl das Co, als Ni in ihre Sesquioxydhydrate umwandeln, nur tritt die Veränderung beim Nickelferricyanid sofort, beim Kobaltferricyanid aber weniger schnell ein. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 139. 1/2.) PROSK.

S. Burman, *Titanbestimmung in Eisenerzen.* Bei Best. der Titansäure sollte man möglichst die B. des analytisch unangenehmen Metahydrats, $TiO(OH)_2$, vermeiden und die des flockigen Orthohydrats, $Ti(HO)_4$, anstreben. Bei Eisenerzen empfiehlt Vf. folgenden Gang: Man erhitzt 1 g Substanz, oder bei Gehalten mit mehr als 8—10% Titan nur 0,5 g, nach guter Zerkleinerung in einem schwer schmelzbaren Rohre im H-Strome im Bunsenbrenner ¾ Stunden lang, läſst im H-Strome erkalten, kocht dann mit 8—10 ccm HCl (nicht H_2SO_4) und 200 ccm W., filtriert ab, verbrennt das unausgewaschene Filter im Platintiegel, schmilzt mit der zehnfachen Menge Soda, behandelt mit W., so daſs sich saures, in W. unl. Na-Titanat bildet, und wäscht das Filter mit sodahaltigem W. aus. Das Unlösliche spritzt man vom Filter ab, verbrennt das Filter im gewogenen Platintiegel, behandelt das Unl. mit HCl, fällt das gel. Titan durch NaOH, filtriert und verbrennt das Filter im gleichen Tiegel. Nun schmilzt man den Tiegelinhalt mit 10 g $KHSO_4$ bis zur klaren Lsg., löst die gepulverte Schmelze in 400 ccm W., setzt etwa 10 g Alkalidisulfit zu, filtriert, neutralisiert mit Alkali, doch so, daſs noch saure Rk. bleibt, setzt Natrium- oder Ammoniumacetat hinzu und kocht, wobei sofort flockiges Titansäurehydrat fällt; das Eisen bleibt als Oxydul in Lsg. Beim Schmelzen im Tiegel löst sich etwas Platin, welches mit dem Titanhydrat fällt. Die Korrektion geschieht besser durch Differenzwägung des Platintiegels, als durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, weil hierdurch leicht etwas Titansäure mitgerissen werden kann. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **51**. 743. 1903; Stahl u. Eisen **24**. 302. 1/3.) WOY.

Carl Schwalbe, *Zur Kenntnis der Liebermannschen Thiophenreaktion.* Gelegentlich einer Unters. über die schwefelhaltigen Begleiter des *Benzols* hat Vf. beobachtet, daſs bei den heutzutage zur Farbenfabrikation verwendeten Benzolsorten, den Reinbenzolen, die von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1473; **20**. 3231) aufgefundene Rk. des Teerbenzols mit nitroser H_2SO_4 nicht eintritt, obwohl die unters. Benzolsorten, wie Vf. auf anderem Wege nachwies, den üblichen Thiophengehalt haben. Bereitet man dagegen aus reinstem, thiophenfreiem Bzl., u. synthetischem Thiophen eine 0,4—0,5%ige Lsg. von Thiophen in Bzl., so gibt diese Lsg. die LIEBERMANNsche Rk. mit aller Schärfe. Daraus ergibt sich, daſs zur Zeit die Reinbenzole des Handels einen Fremdstoff enthalten müssen, der die LIEBERMANNsche Rk. zu verhindern oder zu verdecken vermag. Diese Erscheinung

läfst sich möglicherweise mit der Tatsache in Zusammenhang bringen, dafs z. Z. der Entdeckung des Thiophens alles Bzl. aus dem Teer der Gasanstalten stammte, während heute in Deutschland Kokereibenzol in überwiegender Menge zur Verarbeitung gelangt. — Über die chemische Natur des neuen Fremdstoffes vermag Vf. noch nichts anzugeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 324—25. 6/2. [18/1.] Darmstadt.)
HÖNIGSBERGER.

M. Dennstedt und **Th. Rumpf**, *Über die Bestimmung der anorganischen Bestandteile in menschlichen Organen.* Ausgehend von der Überlegung, dafs vorwiegend die gelösten Mineralbestandteile für den pflanzlichen und tierischen Organismus eine Bedeutung haben, sind von den Vffn. nach dem folgenden vereinfachten Verf. eine Reihe von Aschenanalysen in Blut und Organen ausgeführt. 100 g des zur Verfügung stehenden Materials (Blut oder feingehackte Organe) werden in einem Kolben mit 1 l k. W. übergossen, nach 24 Stdn. aufgekocht und auf 2 l aufgefüllt. Ein gemessenes Quantum, z. B. 500 ccm, wurde zur Ausfällung der Eiweifssubstanzen mit 50 ccm konz. Tanninlsg. versetzt; nach eintägigem Stehen wurde ein bestimmter Teil abfiltriert. In 100 ccm wurde die *Schwefelsäure* in üblicher Weise, in wiederum 100 ccm die *Phosphorsäure* aus salpetersaurer Lsg. mit Molybdän gefällt; in einer anderen Portion (300—400 ccm) wurde das in l. Form vorhandene Eisen als Ferriphosphat, das *Calcium* als Oxalat bestimmt. Zur Best. des Gesamteisens u. Kalkes, sowie von Mg u. den Alkalien wurden 2—10 g des betreffenden Materials auf dem Wasserbade getrocknet, ohne Zusatz verascht, der Rückstand mit HCl extrahiert u. von neuem verascht. Im salpetersauren Auszug wurden Fe, Ca u. Mg nach bekannten Methoden bestimmt, wobei zu bemerken ist, dafs die vorhandene Phosphorsäure vollständig zur Fällung des Ferriphosphats und des Ammoniummagnesiumphosphats ausreicht. In 100 ccm werden endlich die Alkalien nach Behandlung mit $FeCl_3$ + $Ba(OH)_2$, H_2SO_4 und NH_3 + $(NH_4)_2CO_3$ durch Abrauchen mit H_2SO_4 als Sulfate bestimmt. Der Gesamtschwefel wurde nach ASBÓTH, Cl und organisch gebundener P durch Zerstörung der getrockneten Substanz mit konz. HNO_3 bei Ggw. von $AgNO_3$, bezw. nach Befreiung vom Silber mit Molybdänlsg. ermittelt. — Da die übliche Berechnungsweise kein anschauliches Bild von der Verteilung der einzelnen Aschenbestandteile ergibt, schlagen die Vff. die Umrechnung auf Ionen vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 42—54. 20/2. [5/1.] Hamburg und Bonn.) NEUBERG.

Franz Ertel, *Beobachtungen über die Rippersche Methode zur Erkennung der Milch von kranken Tieren.* RIPPER (Internat. milchwirtsch. Kongr. Brüssel 1903. 8.—11/9.) hat auf Grund von 104 Unterss. von Milch kranker Kühe behauptet, dafs der Brechungsexponent des Milchserums ein Kriterium dafür sei, ob eine Milch von einem gesunden oder kranken Tiere stamme. Im Gegensatz zum n. Brechungsindex (1,3430—1,3442) zeige das Milchserum bei tuberkulösen Kühen Brechungsexponenten von 1,3410—1,3427, bei fiebernden Kühen 1,3415—1,3425 u. bei Maul- u. Klauenseuche solche von 1,3418—1,3420. Die Darst. des Serums für diesen Zweck soll durch Ausfällen des Kaseïns mit 20%iger Essigsäure bei Temperaturen unter 72° geschehen. Die Unters. geschieht mittels bestimmter Refraktometer.

Die Nachprüfungen des Vfs. ergaben, dafs der Brechungsexponent der Milch von gesunden Kühen nur geringe Schwankungen zeigt, dafs er jedoch über die von RIPPER angegebenen Grenzen hinausgeht, und zwar nach oben sehr häufig, nach unten seltener. Die Milch von kranken Kühen ergab sehr oft hohe Brechungsindizes, über 1,3440. Diejenigen der verschiedenen Gemelke vom gleichen Tage und der nämlichen Kuh schwankten ebenfalls beträchlich und anscheinend bei kranken Kühen mehr als bei gesunden. Die Behauptung RIPPERS, dafs sich die Milch von tuberkulösen Kühen mit Sicherheit an niedrigen Brechungsexponenten

des Serums erkennen lasse, hat sich nicht bewahrheitet. Vf. hält das Verf. für die angegebenen Zwecke vorläufig für unbrauchbar. Dazu kommt noch, daſs die Methode ziemlich empfindlich ist; die Genauigkeit ist zwar weniger abhängig von der Temperatur u. der Bereitung des Serums, als von der Übung u. Gewandtheit des Untersuchenden. Sie würde, wenn sie richtig wäre, sich daher nur für Laboratorien, nicht aber für die Hand des praktischen Landwirts eignen. (Milch-Ztg. **33**. 81—83. 6/2. Wien. Molkerei.) PROSKAUER.

Oskar u. Rudolf Adler, *Über das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut, mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut.* Blut hat bekanntermaſsen die Fähigkeit, bei Ggw. von H_2O_2 Sauerstoff auf oxydable Substanzen zu übertragen; diese Eigenschaften haben die Vff. systematisch an einer Reihe aromatischer Substanzen verfolgt und die dabei auftretenden Färbungen beobachtet. Es färben sich:

Anilin	schwarzgrün	in saurer Lsg.	Brenzkatechin	grün	in alkal. Lsg.
Monomethylanilin	violett		Guajakol	gelbbraun	
Dimethylanilin	hellgelb		Resorcin	grünlich	
Diphenylamin	grün		Hydrochinon	braungelb	
p-Toluidin	rot		Orcin	rot	
Xylidin	rotbraun		Pyrogallol	braun	
			Phloroglucin	violett	
o-Phenylendiamin	braun	in neutraler Lsg.	Salicylsäure	braun	
m-Phenylendiamin	violett		Protokatechusäure	rosa	
p-Phenylendiamin	braun		Gallussäure	braun	
Dimethyl-p-phenylendiamin	rot		Benzidin	grün	in saurer Lsg.
Tetramethyl p-phenylendiamin	violett		Tolidin	rot	
p-Aminophenol	violett	in neutral. od. alkal. Lsg.	α-Naphtol	braun	in alkal. Lsg. in saurer Lsg.
Phenol	rotbraun				
o-Kresol	„				
m-Kresol	„		β-Naphtol	braungelb	
p-Kresol	„		α-Naphtylamin	schmutzigblau	
Thymol	„				

Auch die Leukobasen der Malachitgrüngruppe eignen sich für den Blutnachweis, indem sie durch Blut + H_2O_2 in die betreffenden Farbstoffe verwandelt werden; selbstverständlich können nur völlig farblose Lagg. der Leukoverbb. verwendet werden, und ein event. Farbstoffgehalt muſs durch Ausschüttlung der wss. Lsg. mit $CHCl_3$ entfernt werden. Bei Verwendung von Leukomalachitgrün oder Benzidin fallen die Farbenrkk. noch bei 100000-facher Verdünnung des Blutes positiv aus. Da auch andere Substanzen als Blut, z. B. Eisensalze oder Oxydationsfermente, im gleichen Sinne wirken, beweisen diese Proben nur bei Ausschluſs derselben im positiven Sinne; ihr negativer Ausfall zeigt aber sicher die Abwesenheit von Blut. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 59—67. 20/2. [7/1.].) NEUBERG.

Carl Arnold u. Curt Mentzel, *Zur Untersuchung von Fleischextrakt und Hefeextrakt.* Nach SEARL (Pharmaceutical Journal **1903**. 1737 und 1742) gibt sich die

Ggw. von Hefeextrakt im Fleischextrakt durch einen bläulich weifsen Nd. zu erkennen, der entsteht, wenn das Extrakt mit alkal. Cupritartratlsg. 1—2 Minuten lang gekocht wird. Wie Vff. gefunden haben, ist diese Methode nicht in dem Mafse brauchbar, wie SEARL angibt, und zwar wegen der grofsen Zersetzlichkeit der Kupferlsg., jedoch gelingt es nach dem verbesserten SEARLschen Verf., einen Zusatz von 20% Hefeextrakt und mehr nachzuweisen. Die Zus. des *Siris* ist keine konstante; Vff. fanden 18,69% W. und 22,71% Mineralstoffe. (Pharm. Zeitung **49**. 176. 27/2. Hannover. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Bernh. Merk, *Nachweis von Anästhesin in Cocain*. Vf. berichtet über die Unters. zweier Proben von salzsaurem Cocain, die 22,89, bezw. 24,986% Anästhesin enthielten. Den Nachweis des letzteren, welches in reinem W. swl., in konz. Cocainchlorhydratlsg. aber nicht unerheblich l. ist, empfiehlt Vf. durch Diazotieren und Kuppeln mit alkal. Resorcinlsg. (B. eines braunroten Farbstoffes) zu führen. (Pharm. Zeitung **49**. 211. 9/3. Aachen. Lab. d. Luisenhospitals.) DÜSTERBEHN.

Pontio, *Die Handelsanalyse von Kautschukwaren*. Vf. teilt die bei der Analyse der Kautschukwaren in Betracht kommenden Stoffe in vier nach dem Lösungsmittel bezeichnete Gruppen. Die 1. Gruppe des absol. A. umfafst freien Schwefel, Harz, Paraffin, Fettsubstanzen, 2. Gruppe der alkoh. Lauge: Faktis und mit diesen verbundenen Schwefel, 3. Gruppe des Lavendelölacetons: Mineralöle, bituminöse Stoffe, 4. Gruppe des Bzn.: Gummi, mit diesem verbundenen Schwefel, Mineralsubstanzen und freien Kohlenstoff. Zur Extraktion dient der vom Vf. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 450; C. **1903**. I. 248) beschriebene Kolonnenapp. Je viermal 0,5 g der fein zerschnittenen Probe werden in die unteren Becher des App. gebracht, der Kolben mit 700 ccm absol. A. gefüllt und 6 Stdn. zum Kochen erhitzt. Darauf hängt man die Becher in den oberen Teil des App. ein und extrahiert 4 neue Proben im Kolben, während die ersten 4 Proben durch den abtropfenden kondensierten A. völlig erschöpft werden. Die extrahierten Proben trocknet man bei 115° 2 Stdn. lang in CO_2-Atmosphäre. Die Gewichtsdifferenz gibt die Gruppe 1 einschliefslich W. Darauf kocht man dieselben Proben 6 Stdn. lang mit einer 8%ig. alkoh. Lauge (95% A.), wäscht schliefslich mit k. W., dann mit A. aus, trocknet bei 115° und hat Gruppe 2 als weitere Gewichtsdifferenz. Man kocht die Rückstände weitere 6 Stdn. lang mit einem Gemisch von 60% Spiköl und 40% Aceton, trocknet und wägt, wodurch sich die Gruppe 3 ergibt. Nunmehr werden neue Proben von je 0,5 g in gewogene Filter, die man zuvor mit dem Extraktionsmittel behandelt hat, mit einem Gemisch von 85% PAe. + 15% Bzl. 12 Stdn. lang angekocht, von dem man so viel in den Kolben hineinbringt, dafs die 4 Becherchen des Kolbens zur Hälfte eintauchen. Nach dieser Zeit bringt man die Becherchen hoch, extrahiert sie so völlig, trocknet dann bei 115° und wägt. Auf dem Filter verbleiben Mineralsalze, freier Kohlenstoff und pflanzliche Fragmente. Der Gewichtsverlust, abzüglich der ersten 3 Gruppen, gibt Gummi und mit diesem verbundenen Schwefel. Fehlen in der Probe Kohlenstoff und Zinnober, so kann die Best. der Mineralsubstanzen auch durch direkte Veraschung erfolgen.

Zur Best. des freien Schwefels digeriert man 2 g der Probe in einem Filter mit 250 ccm absol. A., wäscht dann mit h. A. aus, dampft die alkoh. Auszüge ab, oxydiert im Abdampfrückstand den Schwefel und bestimmt ihn als $BaSO_4$. Den mit Faktis verbundenen Schwefel kocht man im Rückstande der 1. Best. mit alkoh. NaOH aus und bestimmt ihn in gleicher Weise. Zur Best. des Schwefels der Mineralsubstanz verwendet man die mit Bzn. ausgezogene M. Zur Best. des Gesamtschwefels glüht Vf. 1 g Substanz in einem Porzellantiegel mit einem Gemisch gleicher Teile MnO_2 und Na_2CO_3. Den Vulkanisationsschwefel erhält man aus der

Differenz des Gesamtschwefels und der drei vorhergehenden Schwefelbestst. Das W. bestimmt man durch zweistündiges Trocknen in CO_2-Atmosphäre. Das Paraffin erkennt man im alkoh. Auszuge nach Behandlung des Abdampfrückstandes mit konz. H_2SO_4, die das Paraffin nicht angreift. (Revue générale de Chimie pure et appl. 7. 13—21. Januar.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 6a. Nr. 149538 vom 14/7. 1903. [17/3. 1904].

Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht verdaulicher Schlempen.* Die vergorene Maische wird nach vollendeter Gärung 12—24 Stunden in verschlossenen Gefäßen auf einer Temperatur von 30 bis 60° erhalten. Hierbei findet eine Selbstverdauung der Hefe statt, und die unlöslichen Eiweißstoffe der Maische werden löslich.

Kl. 12i. Nr. 150226 vom 15/6. 1902. [19/3. 1904].

Hugo Ditz und **B. M. Margosches**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Luft, bezw. Sauerstoff.* Man verwendet als Kontaktmasse die Verbb. der seltenen Erden, insbesondere die Chloride, und zwar leitet man das Salzsäure-Luft-(Sauerstoff-)Gemisch über die auf 300—600° erhitzte Kontaktmasse. Zweckmäßig verwendet man die bei der Fabrikation der Thoriumsalze abfallenden Salzgemische, eventuell nach Abscheidung des größten Teiles des Cers. Je nach der Temperatur und der Menge der Kontaktsubstanz werden 75—90% der vorhandenen *Salzsäure* in *Chlor* verwandelt, und zwar beginnt die Rk. unterhalb 20° und verläuft am günstigsten zwischen 350—480°. Zur Erhöhung der Ausbeute kann man die den ersten Kontaktapp. verlassenden Gase nach ihrer Trocknung noch durch einen zweiten Kontaktapp. gehen lassen.

Kl. 12k. Nr. 149594 vom 24/4. 1900. [17/3. 1904].

The Ampère Elektro-Chemical-Compagnie, Portchester (V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden.* Zur Umwandlung von Erdalkalicarbiden in Cyanverbb. durch Erhitzen mit Stickstoff wird das Carbid durch Erhitzen mit grob gekörntem Koks bis über die Schmelztemperatur des Carbids in eine feine Verteilung gebracht. Man läßt alsdann unter den F. des Carbids abkühlen, so daß das Carbid gerade erstarrt, und behandelt die poröse M. mit Stickstoff. In der Patentschrift ist als Beispiel die Darst. von *Bariumcyanid* aus *Bariumcarbid* ausführlicher erläutert. Durch die Anwendung der erwähnten Arbeitsweise soll die Ausbeute an Cyanid erhöht werden.

Kl. 12m. Nr. 149803 vom 30/6. 1901. [18/3. 1904].

Walter Feld, Hönningen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bariumoxyd und Cyaniden, bezw. Rhodanaten unter Benutzung von Kapseln.* Das Brennen eines Gemisches von Bariumcarbonat und Kohle zwecks Darst. von *Bariumoxyd*, sowie das Brennen der Gemische von Kohle mit Carbonaten, Hydroxyden etc., bezw. Sulfaten zwecks Überführung in *Cyanide*, bezw. *Rhodanide* soll nunmehr in Kapseln von ovalem Querschnitt ausgeführt werden. Gegenüber der Anwendung von runden Kapseln wird eine gleichmäßigere Erhitzung des Brenngutes erzielt, besonders,

wenn die Kapseln aufrecht stehen und so angeordnet sind, dafs ihre Längsrichtung der Richtung der Feuergase parallel ist. Zweckmäfsig wird die Kapselwand an den spitzeren Teilen verstärkt.

Kl. 12e. Nr. 149603 vom 18/11. 1902. [15/3. 1904].

Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung eines wohlriechenden Sesquiterpenalkohols.* Im Moschuskörneröl, im Lindenblütenöl u. den Blütenölen verschiedener Akazienarten wurde ein neuer Sesquiterpenalkohol, das *Farnesol* aufgefunden. Zur Gewinnung des Farnesols werden die Öle oder die bei 20 mm zwischen 150—200° siedenden, angereicherten Fraktionen, zweckmäfsig nach Verseifung der Ester, mit Säureanhydriden, wie Phtalsäureanhydrid, Kampfersäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid etc., behandelt und die so zu erhaltenden Farnesolester in üblicher Weise gereinigt und verseift. Das reine Farnesol von der Formel $C_{15}H_{26}O$ bildet ein fast farbloses Öl, Kp_{10}. 160° (unkorr.), D^{18}. 0,885 und Brechungsindex n_D = 1,88. Das Farnesol hat einen feinen, blumigen Geruch und soll entweder selbst oder in Form seiner Ester als Riechstoff verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 150070 vom 24/4. 1903. [17/3. 1904].

Eduard Ritsert, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer Aminocarbonsäureester mit Benzolsulfosäuren.* Die aromatischen p-Aminocarbonsäureester geben nicht nur mit Phenolsulfosäuren (vgl. Patentschrift 147790; C. **1904**. I. 131), sondern auch mit Benzolsulfosäuren salzartige Verbb., welche inflge ihrer Löslichkeit und ihrer geringen Acidität für therapeutische Zwecke besonders geeignet sind. Das Salz aus *p-Aminobenzoesäureäthylester* und p-Toluolsulfosäure scheidet sich aus der h., wss. Lsg. in prismatischen Kristallen aus, die nach dem Umkristallisieren aus A. bei 185—187° schm. Das Salz aus m-Benzoldisulfosäure u. p-Amidobenzoesäureäthylester von der Formel $C_6H_4(SO_3H)_2 \cdot 2C_6H_4(NH_2) \cdot (CO \cdot OC_2H_5)$ bildet derbe Kristalle, die sich im Kapillarrohr bei 235° zers., ll. in W. u. A., unl. in Ä. Die Verb. von m-Benzoldisulfosäure mit *m-Amino-p-oxybenzoesäuremethylester* kristallisiert aus der wss. Lsg. beim Eindampfen in Büscheln von feinen, weifsen Nadeln, die bei 142° unter Zers. schm.

Kl. 49f. Nr. 149270 vom 24/5. 1902. [12/3. 1904].

Deutsche Wachwitzmetall-Akt.-Ges., Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von mit Aluminiumbronze überzogenen Kupferblechen oder -körpern.* Kupferbleche oder -körper werden mit *Aluminium* überzogen, indem man sie mit Aluminiumblech zusammenwalzt und erst hierauf glüht, wobei sich beide Metalle legieren und je nach der Stärke des angewandten Aluminiumblechs eine mehr oder minder aluminiumreiche Legierung, also auch Bronzen in allen Farben und Form sowie Härten ergeben.

Kl. 79c. Nr. 148914 vom 15/6. 1902. [8/3. 1904].

August Falk, Wien, *Verfahren zur Verminderung des Nikotingehaltes gebrauchsfertiger Tabakfabrikate.* Die gebrauchsfertigen *Tabakfabrikate* (*Cigarren*, *Cigaretten*, *Rauch-* und *Kautabak*) werden in einem geschlossenen, im Innern mit Asbest und Glasröhrchenschichten ausgefütterten Behälter unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf eine je nach der Art der zu behandelnden Tabakfabrikate zwischen 150—195° liegende Höchsttemperatur (durch Aufsenbeheizung des Aufnahmebehälters) erhitzt, wobei die entwickelten *Nikotin*, *Ammoniak* und W. enthaltenden Dämpfe durch Kondensation an einer den Deckel des Erhitzungsbehälters bildenden trichterförmig gestalteten Kühlvorrichtung und Auffangen des Kondensats in einer unter

der trichterförmigen Kühlvorrichtung am tiefsten Punkte angeordneten Rinne und Ableiten aus dem Erhitzungsraum entfernt werden.

Kl. 89k. Nr. 149020 vom 13/2. 1902. [11/3. 1904].

Richard Schrader, Charlottenburg, *Verfahren und Anlage zum Reinigen von Rohstärkemilch durch Centrifugieren.* Einer Reihe hintereinander geschalteter, stark konisch gestalteter Centrifugalquirlbottiche, in welchen sich grofse Mitnehmerflügel schnell, z. B. mit einer Umdrehungszahl von 50—200 in der Minute, drehen, wird die Rohstärkemilch von der einen und das Reinigungswasser von der anderen Seite zugeführt, so dafs die Stärkemilch und das mit dem Fruchtw. sich vermischende Reinigungswasser in entgegengesetzter Richtung die Reihe der Bottiche durchlaufen und die Stärkemilch in jedem Bottich verdickt, gesondert abgezogen und nachher mit dem Ablaufwasser des Nachbarbottichs wieder verd. wird u. den letzten Bottich in konz. Form verläfst.

Kl. 89k. Nr. 149588 vom 15/12. 1901. [12/3. 1904].

Hermann Kindscher, Frankenhausen am Kyffhäuser, *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke mit Hilfe von Chlorgas.* Trockene *Stärke* wird in einem geschlossenen Behälter (im Dunkeln) der Einw. von Chlorgas ausgesetzt und darauf auf etwa 100° (event. auch im Dunkeln oder zur Nachtzeit) erhitzt, bis das Prod. vollständig in h. W. l. ist. Die bisher bekannte Chlorbehandlung der Stärke (WAGNER, Stärkefabrikation 1886, S. 180, Abschn. 2) geschieht zu Bleichzwecken und geschieht daher nur unter Einw. des Tageslichtes, während nach dem neuen Verf. zum Löslichmachen der Stärke die Einw. des *Chlors* und der Wärme im Dunkeln erfolgt.

Bibliographie.

Fromm, E., Die chemischen Schutzmittel des Tierkörpers bei Vergiftungen. Strafsburg 1903. IV und 32 SS.

Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers. 6., verbesserte Auflage. Leipzig 1904. gr. 8. X u. 342 SS. mit 21 Abbildungen. Leinenband. Mark 6,50.

Gerdes, P., Der angehende u. praktische Elektrochemiker, nach der elektrolytischen Dissociationstheorie bearbeitet. Leipzig 1904. gr. 8. X u. 312 SS. mit 94 Abbildungen. Mark 7,50.

Grabowski, L., Theorie des Harmanischen Analysators. München 1904. 8. 172 SS. Mark 2,50.

Hammer, W. J., Radium and other radio-active Substances; Polonium, Actinium, Thorium. With consideration of phosphorescent and fluorescent Substances. London 1903. 8. 80 pg. with illustrations. Mark 1,20.

Hell, G., Die pharmazeutische Nebenindustrie. Anleitung für Apotheker zum Betriebe verschiedener Industriezweige. 3., verbesserte und vermehrte Auflage. Troppau 1903. gr. 8. VIII und 585 SS. Mark 8,50.

Hermes, O., und **Spiess, P.**, Elementarphysik. Unter Zugrundelegung des Grundrisses der Experimentalphysik von **E. Jochmann**, bearbeitet. 3., neu bearbeitete Auflage. Berlin 1903. gr. 8. IX und 246 SS. mit 1 Spektraltafel u. 266 Figuren. Mark 2.

Schlufs der Redaktion: den 14. März 1904.

:

24. März 1904.

F. 17644. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur rstellung eines orangefarbenen, besonders zur reitung von Farblacken geeigneten —. Farbenbriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, /5. 1903.

F. 17511. **Antikörper**, Verfahren zur Gewin-

Klasse:

nung von zur Erzeugung von — verwendbaren Materialien. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23/4. 1903.

30h. K. 24594. **Sera**. Verfahren — für den Nachweis bestimmter Eiweissarten u. dgl. herzustellen; Zus. z. Anm. K. 23966. Adalbert Kurtek, Berlin. 21/1. 1903.

Alleinige eraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

n die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen is für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin u richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chehen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und **Emil Fischer.**

4 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

R. FRIEDLANDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissipatische Arbeitsmethode

Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 3 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

Chemiker. Eine bedeutende Kakaofabrik sucht in leitende Stellung, zunächst als Fabrikinspektor, einen Chemiker, der neben den zur Verwaltung eines umfangreichen Unternehmens mit grossem Personal unerlässlichen kaufmännischen Erfahrungen die Absicht und Fähigkeit besitzt, die für die Leitung einer Fabrik erforderl. Eigenschaften zu erwerben. — Bewerbungen mit ausführlicher Schilderung des Bildungsganges und der bisherigen Tätigkeit sind zu richten sub H. G. 2470 an Rudolf Mosse, Hamburg.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gr. -8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11

Lager-Kataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie

Auf Verlangen werden diese Kataloge gratis und franko gesandt.

Visitkarten für Chemiker

100 St. ff. lithograph. i. Kästchen Mk. 1.20.
Theodor Kaiser, Berlin 12. Muster gr.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt (über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabriken Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.